

**Untersuchung
organischer Reaktionen
in einem
"chemischen" Stoßrohr**

**Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum**

**vorgelegt von
Rainer A. Schmidt
aus Leipzig**

Bochum 1983





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546428_0002

Untersuchung
organischer Reaktionen
in einem
"chemischen" Stoßrohr

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt
von
Rainer A. Schmidt
aus Leipzig

Bochum 1983

Referent:

Prof. Dr. W.R. Roth

Korreferent:

Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung:

12. Juli 1983

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1980 bis Januar 1983 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W.R. Roth, danke ich für das Thema dieser Arbeit und für die stets gewährte Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Für Gudrun

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1. Einleitung	4
2. Berechnung von Stoßrohrparametern	
2.1 Erläuterung des Prinzips	5
2.2 Berechnung der Zustände in einem idealen Gas	9
2.3 Konstruktion eines Diagramms der Wellenbewegungen	13
2.4 Berechnung der Stoßrohrparameter in einem realen Gas	15
2.4.1 Berechnung von T_2	16
2.4.2 Berechnung von T_{5I}	18
2.4.3 Berechnung von T_{5R}	19
2.4.4 Weitere Bestimmungsmethoden von T_5	19
2.4.5 Einfluß der Reaktionsenthalpie auf T_5	20
2.5 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante	
2.5.1 Die komparative Methode	21
2.5.2 Die absolute Methode	23
2.6 Bestimmung der Reaktionszeit	23
2.7 Korrektur der Geschwindigkeitskonstante	26
3. Konstruktion und Test des 'chemischen' Stoßrohres	
3.1 Historische Entwicklung der Stoßrohrtechnik	28
3.2 Beschreibung der Apparatur	
3.2.1 Das 'single-pulse'-Stoßrohr	29

	Seite
3.2.2 Die Mischapparatur	35
3.2.3 Das Analysesystem	38
3.3 Austesten des Stoßrohres	
3.3.1 Optimierung der Geräteparameter	39
3.3.2 Konstruktion eines Wellendiagramms	44
3.3.3 Testmessungen	
3.3.3.1 Verfahrensweise	53
3.3.3.2 Thermolyse von Cycloheptatrien (1. Testkinetik)	54
3.3.3.3 Thermolyse von trans-1,3,5-Hexatrien (2. Testkinetik)	64
4. Thermolyse des Methylencyclopropans	75
4.1 Durchführung der Thermolyse	76
4.2 'fall-off'-Korrektur	86
4.3 Diskussion	88
5. Geometrische Isomerisierung ge- spannter Olefine	95
5.1 Cis-trans Isomerisierung von 1,2- Di-tert.butylethylen	95
5.2 Thermolyse von trans-Cycloocten	103
5.3 Diskussion	120
6. Geometrische Isomerisierung resonanz- stabilisierter Olefine	123
6.1 Analyse und Auswertung	131

	Seite
6.2	Thermolyse von trans-1,3-Pentadien 139
6.3	Thermolyse von cis-Hex-3-en-1,5-diin 145
6.4	Thermolyse von trans- und cis-Pent-3-en-1-in 151
6.5	Diskussion 159
7.	Zur Chemie der Ethylene 162
7.1	Thermolyse von cis- und trans-1,2-Dideuteroethylen und von 1,1-Dideuteroethylen 164
7.2	Diskussion 171
8.	Thermolyse von cis- und trans-1-Methyl-2-vinylloxiran 173
9.	Zusammenfassung 180
10.	EXPERIMENTELLER TEIL 182
	ANHANG 224
	LITERATURVERZEICHNIS 234

1. Einleitung

Die Bestimmung zuverlässiger Aktivierungsparameter ist für die Interpretation chemischer Reaktionen von größter Bedeutung.

Die konventionelle statische Gasphasen-Technik¹⁾ stößt bei hoher Reaktionstemperatur auf zunehmende Schwierigkeiten. Unter diesen Bedingungen haben insbesondere katalytische Wandreaktionen einen erheblichen Einfluß auf das Meßergebnis. Diesem Effekt versucht man, zum einen durch "Konditionieren" der Reaktionsgefäße und zum anderen durch Verwendung sehr großer Reaktoren (20 l) mit einem günstigen Volumen/ Wandverhältnis gegenzusteuern. Trotz dieser Maßnahmen gelingt es meist nicht, Reaktionen oberhalb einer Temperatur von 350°C zu verfolgen. Bei katalytisch empfindlichen Systemen kann diese Temperatur oft wesentlich niedriger liegen.

Diese Probleme können mit Hilfe der Stoßrohr-Technik²⁾ umgangen werden, bei der das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur bleibt, und nur der Gasraum durch eine Stoßwelle für sehr kurze Zeit auf Temperaturen von 600- 2000°K gebracht wird. Durch diesen großen Temperaturbereich, der nach oben hin weiter ausgedehnt werden kann, lassen sich auch Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie untersuchen. Außerdem erlauben die kurzen Reaktionszeiten oft Messungen in einem Temperaturintervall von 200°, wohingegen in der Gasphasen-Technik meist nicht mehr als 50° erreichbar sind.

Ziel der vorliegenden Arbeit war der Aufbau eines "single-pulse"-Stoßrohres; darüber hinaus sollte geprüft werden, ob diese Methode auch für die Untersuchung komplexer organischer Systeme geeignet ist.



2. Berechnung von Stoßrohrparametern *)

2.1 Erläuterung des Prinzips

Ein Stoßrohr besteht in seiner einfachsten Form aus einem Hochdruckteil, der das Treibgas enthält, und einem Niederdruckteil, in dem sich das Laufgas befindet. Getrennt werden diese beiden Teile durch eine Membran, deren plötzliches Bersten zur Bildung einer Stoßfront im Niederdruckteil und zu einer Verdünnungswelle im Hochdruckteil führt (vgl. Abb. 1).

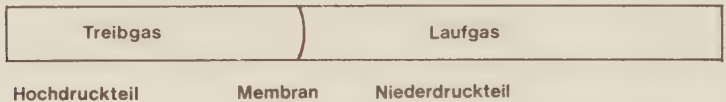


Abb. 1: Skizze eines konventionellen Stoßrohres

Am anschaulichsten läßt sich die Bildung einer Stoßwelle anhand des Modells von Becker (1922) erklären, in dem die Funktion des Treibgases durch einen Kolben simuliert wird. Man nimmt an, daß der Kolben auf eine konstante Geschwindigkeit ' v ' beschleunigt wird, die größer als die Schallgeschwindigkeit ' a ' des im Rohr befindlichen Laufgases ist. Diese Geschwindigkeit wird aus einer endlichen Zahl kleiner Inkremente ' dv ' aufgebaut. Das erste Inkrement ' dv ' erzeugt dabei eine schwache adiabatische Verdichtungswelle. Diese Welle pflanzt sich in dem Gas mit der Geschwindigkeit ' a ' fort, wobei sie die Temperatur und die Schallgeschwindigkeit des Gases erhöht. Für letztere gilt:³⁾

*) Ableitungen der verwendeten Gleichungen befinden sich im ANHANG oder in den zitierten Literaturstellen, die mit der entsprechenden Seitenzahlangebe in das LITERATURVERZEICHNIS aufgenommen sind.

$$a = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \quad \text{Gl. 1}$$

mit $\gamma = c_p/c_v$ = Verhältnis der Wärmekapazitäten

R = Gaskonstante = $8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

M = Molekulargewicht

T = Temperatur

Eine weitere Erhöhung der Kolbengeschwindigkeit um 'dv' erzeugt eine zweite Verdichtungswelle, die sich in dem nun heißeren Gas mit der Geschwindigkeit 'a+da' bewegt. Wenn der Kolben seine endgültige Geschwindigkeit 'v' erreicht hat, wandert ein Fächer von Verdichtungsstellen zwischen dem Kolben und der ersten Welle durch das Rohr. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases in den einzelnen Wellen steigt dabei von 'dv' für die Frontwelle bis zu 'v' an der Kolbenoberfläche. Der Abstand zwischen den aufeinanderfolgenden Wellen verringert sich mit der Zeit, da mit steigender Temperatur die Schallgeschwindigkeit und damit die Geschwindigkeit der nachfolgenden Wellen wächst. Es ist aber physikalisch unmöglich, daß sie sich gegenseitig überholen, da sie sich dann in das kältere Gas bewegen müßten. Sie können sich nur einholen, was zum Verschmelzen der Wellen unter Bildung einer einzigen Stoßfront führt. Die Geschwindigkeit der Stoßfront ist jetzt V_1 , die aus der an der Stoßfront sich ergebenden Schallgeschwindigkeit resultiert. Zwischen dieser Front und dem Kolben wächst kontinuierlich eine Gassäule, die die Geschwindigkeit 'v' des Kolbens besitzt. Der Bereich vor und hinter der Stoßfront ist gekennzeichnet durch einen großen Druck-, Temperatur- und Dichtegradienten.

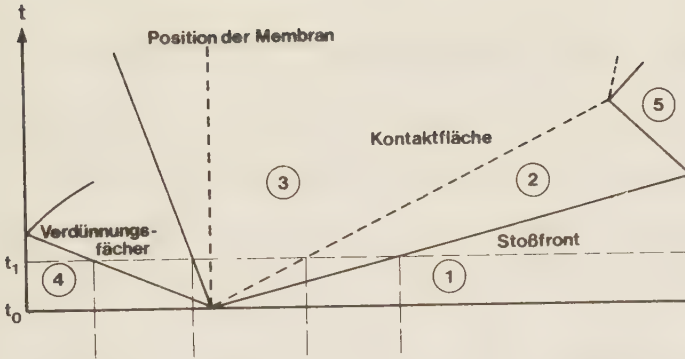
Die gleiche Bewegung des Kolbens würde in einem Gas, das hinter dem Kolben eingeschlossen ist, eine Serie schwacher

Expansionswellen erzeugen. Diese Wellen wandern in ein sich abkühlendes Gas mit kontinuierlich abnehmender Schallgeschwindigkeit. Die Expansionswellen, die sich näher am Kolben befinden, pflanzen sich daher mit einer geringeren Geschwindigkeit fort als die, die weiter weg liegen. Dies führt zur Bildung eines 'Verdünnungsfächers', in dessen Bereich eine gegenüber den Ausgangsbedingungen geringere Temperatur und Dichte und ein geringerer Druck vorherrschen (vgl. Abb. 2a-c).

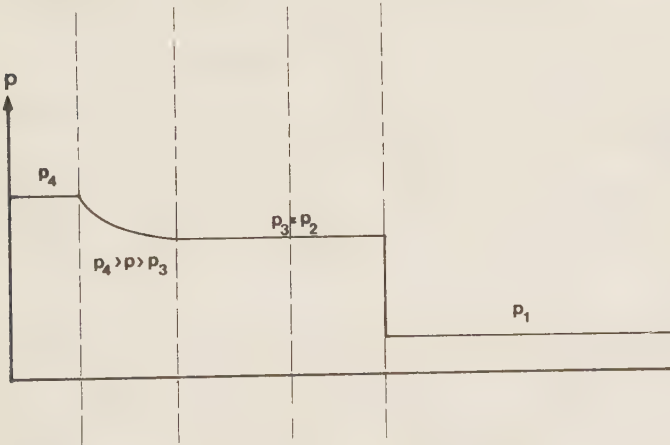
Die Position des Kolbens wird in einem realen Stoßrohr durch die Mediengrenze zwischen Treibgas und Laufgas eingenommen, die auch häufig als 'Kontaktfläche' bezeichnet wird.

Üblicherweise werden die Bedingungen im Ausgangszustand des Gases im Niederdruckteil mit der Indexziffer 1 (Druck p_1 , Dichte ρ_1 , Temperatur T_1) und im Hochdruckteil mit der Indexziffer 4 (Druck p_4 , Dichte ρ_4 , Temperatur T_4) bezeichnet. Der Bereich zwischen Stoßfront und Kontaktfläche wird mit der Indexziffer 2, zwischen der Kontaktfläche und dem Ende der Verdünnungswelle mit der Indexziffer 3 belegt. Wenn die Stoßfront am Ende des Niederdruckteils reflektiert wird, resultiert ein weiterer Temperatur-, Dichte- und Drucksprung. Dieser Bereich wird mit der Indexziffer 5 (Druck p_5 , Dichte ρ_5 , Temperatur T_5) gekennzeichnet.

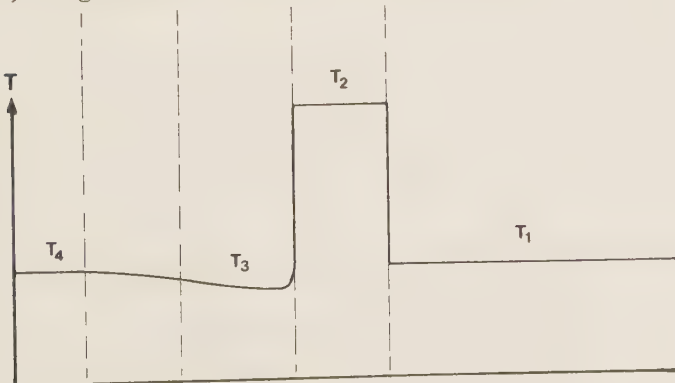
In Abb. 2a werden alle diese Zusammenhänge in einem Weg-Zeit Diagramm veranschaulicht. Zusätzlich sind in Abb. 2b und 2c Druck- bzw. Temperaturverhalten zu einem Zeitpunkt t_1 dargestellt, der auch in Abb. 2a eingezeichnet ist.



a) Weg-Zeit Diagramm der Wellenentwicklung



b) Diagramm der Druckverhältnisse zum Zeitpunkt t_1



c) Diagramm der Temperaturverhältnisse zum Zeitpunkt t_1

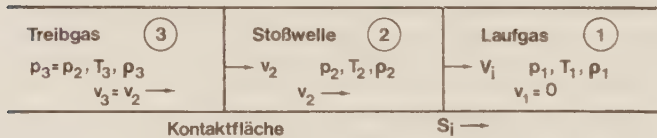
2.2 Berechnung der Zustände in einem idealen Gas

Erste ausführliche Berechnungen der Zustandsänderungen im Verdichtungsstoß wurden von Rankine noch im vorigen Jahrhundert vorgelegt. Seither sind zahlreiche Veröffentlichungen und zusammenfassende Darstellungen erschienen^{4a-c)}, die einen gewissen Abschluß der Theorie bei idealem Verhalten des Gases brachte.

Für die Wellenbewegung nach dem Bersten der Membran existieren zwei mögliche Betrachtungsweisen:⁵⁾

- a) Man betrachtet das Stoßrohr als stationär und beobachtet die Gasbewegung relativ zum Rohr (Geschwindigkeit v)
- b) Man betrachtet die Stoßfront als stationär und beobachtet die Gasbewegung relativ zu dieser Front (Geschwindigkeit u)

a)



b)

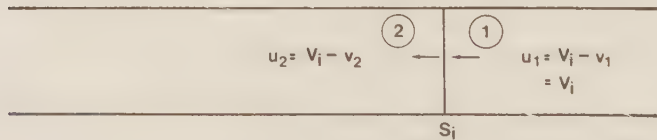


Abb. 3: Strömungsgeschwindigkeit der Teilchen vor der Reflexion

S_i = Stoßfront der einfallenden Welle

Methode b) erlaubt Vereinfachungen bei der mathematischen Behandlung der Vorgänge in der Stoßwelle. So konnte gezeigt

werden, daß für ein ideales Gas mit einem konstanten und temperaturunabhängigen Wärmekapazitätsverhältnis γ gilt:⁶⁾

$$p_1 u_1 = p_2 u_2 \quad \underline{\text{Gl. 2}} \quad \text{Massenerhaltung}$$

$$p_1 + p_1 u_1^2 = p_2 + p_2 u_2^2 \quad \underline{\text{Gl. 3}} \quad \text{Impulserhaltung}$$

$$H_1 + \frac{1}{2} u_1^2 = H_2 + \frac{1}{2} u_2^2 \quad \underline{\text{Gl. 4}} \quad \text{Energieerhaltung}$$

Diese Erhaltungsformeln werden häufig auch als 'Rankine und Hugoniot'-Gleichungen bezeichnet.

Das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit zur Schallgeschwindigkeit definiert man als Machzahl M.

$$M_1 = \frac{u_1}{a_1} \quad \underline{\text{Gl. 5}},$$

wobei $u_1 = V_i - v_1$ und

a_1 = Schallgeschwindigkeit bei T_1 ist.

In den meisten Anwendungsfällen befinden sich die Gasteilchen vor der Stoßfront in Ruhe, d.h. v_1 ist gleich Null. Daraus folgt:

$$M_1 = \frac{V_i}{a_1} \quad \underline{\text{Gl. 6}}$$

Mit dieser Beziehung und den 'Rankine und Hugoniot'-Gleichungen 2- 4 lassen sich Druck, Dichte und Temperatur in der einfallenden Welle aus den Anfangsbedingungen und der gemessenen Geschwindigkeit der Stoßwelle V_i ableiten (vgl. Ableitung 1, ANHANG I):

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2 \gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad \underline{\text{Gl. 7}}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{M_1^2 (\gamma + 1)}{M_1^2 (\gamma - 1) + 2} \quad \underline{\text{Gl. 8}}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{\left[\gamma M_1^2 - \frac{\gamma-1}{2} \right] \left[\frac{\gamma-1}{2} M_1^2 + 1 \right]}{\left[\frac{\gamma+1}{2} \right]^2 M_1^2} \quad \text{Gl. 9}$$

Analog zur einfallenden Welle sind auch bei der reflektierten Welle zwei Betrachtungsweisen möglich (vgl. Abb. 4a+b)

a)



b)

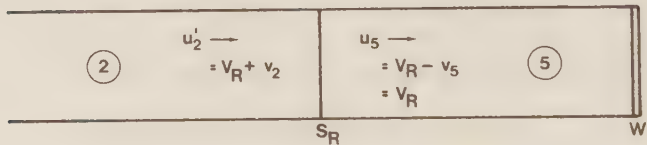


Abb. 4: Strömungsgeschwindigkeit der Teilchen nach der Reflexion an der Wand W

S_R = Stoßfront der reflektierten Welle

Die relative Strömungsgeschwindigkeit des Gases in die reflektierte Stoßfront beträgt:

$$u_2' = V_R + v_2$$

Man nimmt an, daß bei einer idealen Reflexion das Gas seine kinetische Energie verliert, d.h. die Geschwindigkeit der Teilchen gegenüber der Wand ist gleich Null ($v_5 = 0$). Daraus folgt:

$$u_5 = V_R - v_5 = V_R$$

Dabei ist u_5 die Geschwindigkeit der Teilchen relativ zur reflektierten Stoßfront. Man kann sich also den reflektierten Stoß als eine sich stetig ausdehnende Säule vorstellen, die sich von der Endplatte aus bildet, und ein statisches Gas von hoher Dichte und Temperatur und hohem Druck enthält. Dieser Zustand wird erst durch das Eintreffen der Kontaktfläche oder der Verdünnungswelle beendet.

Mit Hilfe der oben gemachten Annahme konnte gezeigt werden ⁸⁾, daß sich die Machzahl der einfallenden Welle mit der Machzahl der reflektierten Welle in Beziehung setzen läßt:

$$v_2 = \frac{2a_1}{\gamma+1} \left(M_1 - \frac{1}{M_1} \right) = \frac{2a_2}{\gamma+1} \left(M_R - \frac{1}{M_R} \right) = v_3 \quad \text{Gl. 10}$$

mit $M_R = \frac{u_2}{a_2}$ Gl. 11,

wobei a_2 = Schallgeschwindigkeit bei T_2 ist.

Ebenso können Druck und Temperatur hinter der reflektierten Stoßwelle mit der Machzahl der einfallenden Welle und den Anfangsbedingungen verknüpft werden: ⁹⁾

$$\frac{p_5}{p_1} = \left\{ \frac{2 \gamma M_1^2 - (\gamma-1)}{\gamma+1} \right\} \left\{ \frac{(3\gamma-1) M_1^2 - 2(\gamma-1)}{(\gamma-1) M_1^2 + 2} \right\} \quad \text{Gl. 12}$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{[2(\gamma-1) M_1^2 + (3-\gamma)] [(3\gamma-1) M_1^2 - 2(\gamma-1)]}{(\gamma+1)^2 M_1^2} \quad \text{Gl. 13}$$

Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der einfallenden und der reflektierten Stoßfront konnte in der folgenden Form ausgedrückt werden: ¹⁰⁾

$$\frac{v_R}{v_i} = \frac{2 + \left[\frac{2}{\gamma-1} \right] p_1/p_2}{\left[\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right] - p_1/p_2} \quad \text{Gl. 14}$$

2.3 Konstruktion eines Diagramms der Wellenbewegungen

Um die Dimension eines Stoßrohres möglichst optimal festlegen zu können, ist es notwendig Zeitpunkt und Ort des Zusammentreffens der Wellenfronten zu kennen. Die Front der Verdünnungswelle pflanzt sich mit der Schallgeschwindigkeit des Treibgases a_4 in den Hochdruckteil fort, während sich das Ende der Verdünnungswelle mit der Geschwindigkeit $v_3 - a_3$ je nach den gewählten Bedingungen in den Hochdruckteil oder den Niederdruckteil bewegt, wobei a_3 durch Anwendung folgender Beziehung ermittelt werden kann:¹¹⁾

$$\frac{p_4}{p_3} = \left[\frac{a_4}{a_3} \right]^{\frac{2\gamma_4}{\gamma_4-1}} = \frac{p_4}{p_2} = \frac{p_4}{p_1} \frac{p_1}{p_2} \quad \text{Gl. 15}$$

Das Druckverhältnis p_4/p_1 auf den beiden Seiten der Membran läßt sich wie folgt wiedergeben:¹²⁾

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{2\gamma_1 M_1^2 - (\gamma_1 - 1)}{\gamma_1 + 1} \left[\left(1 - \frac{\gamma_4 - 1}{\gamma_1 + 1} \right) \left(\frac{a_1}{a_4} \right) \left(M_1 - \frac{1}{M_1} \right) \right]^{-\frac{2\gamma_4}{\gamma_4-1}} \quad \text{Gl. 16}$$

Den Schnittpunkt der Front der reflektierten Verdünnungswelle mit dem Ende der Verdünnungswelle (x_3, τ_3) und mit der Kontaktfläche (x_c, τ_c) erhält man aus:¹³⁾

$$x_3 = x_4 (M_3 - 1) \left(1 + \frac{\gamma_4 - 1}{2} M_3 \right) \frac{3 - \gamma_4}{2(\gamma_4 - 1)} \quad \text{Gl. 17}$$

$$\tau_3 = \frac{x_4}{a_4} \left(1 + \frac{\gamma_4 - 1}{2} M_3 \right) \frac{\gamma_4 + 1}{2(\gamma_4 - 1)} \quad \text{Gl. 18}$$

$$\tau_c = 2\tau_3 \quad \text{Gl. 19}$$

$$x_c = \tau_c \left\{ \frac{2a_1(M_1^2 - 1)}{(\gamma + 1)M_1} \right\} \quad \text{Gl. 20}$$

mit $M_3 = \frac{v_3}{a_3}$, x_4 = Länge des Hochdruckteils und
 a_3 = Schallgeschwindigkeit im Treibgasmedium bei T_3

Zwischen dem Punkt x_3, τ_3 und dem Punkt x_c, τ_c wandert die Verdünnungswelle mit der konstanten Geschwindigkeit $v_3 + a_3$, anschließend mit der Geschwindigkeit $v_2 + a_2$ und hinter der reflektierten Stoßfront mit der Schallgeschwindigkeit a_5 (vgl. Abb. 5).

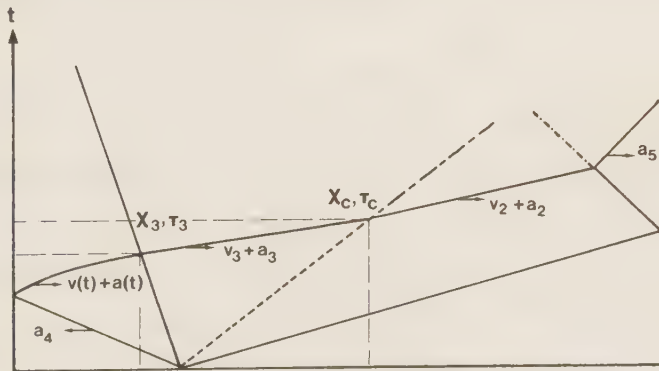


Abb. 5: Situation der Wellenbewegungen nach der Reflexion der Verdünnungswelle

Dabei wird die Stoßwelle abgebaut und das Gas in diesem Bereich abgekühlt. Die Abkühlrate ist am größten, wenn die Bedingungen so eingestellt sind, daß reflektierte Stoßwelle, Kontaktfläche und Verdünnungswelle gleichzeitig aufeinandertreffen. Bei anders gewählten Bedingungen ist es möglich, daß zuerst die reflektierte Stoßfront mit der Kontaktfläche zusammentrifft, was entweder zu einer reflektierten Stoßwelle oder Expansionswelle führt. Wenn man durch geeignete Wahl der Anfangsbedingungen dafür sorgt, daß der am Laufende reflektierte Verdichtungsstoß die Kontaktfläche ungebrochen, d.h. ohne Erzeugung einer in Richtung Laufende wandernden Welle, passiert, spricht man von einer angepaßten Mediengrenze (tailored interface).

2.4 Berechnung der Stoßrohrparameter in einem realen Gas

Der Zusatz eines Reaktanden verändert die Verhältnisse einer Mischung so sehr, daß eine Behandlung als ideales Gas nicht mehr zutreffend ist. So ist z.B. die Temperatur in einer Stoßwelle durch ein reales Gas niedriger als in einer entsprechenden Stoßwelle durch ein ideales Gas, da das reale Gas eine größere Wärmekapazität besitzt.

Alle Berechnungsmethoden legen die drei Erhaltungsgleichungen 2- 4 zugrunde. Sie unterscheiden sich lediglich in den vereinfachenden Annahmen, die bei ihrer Ableitung gemacht werden. In der vorliegenden Arbeit wird die Methode von Parrott¹⁴⁾ (Kap. 2.4.1- 2.4.3) benutzt, die, wie später ge-

zeigt wird^{*)}, keine Abweichungen gegenüber der Methode von Tschuikow-Roux¹⁵⁾ (Kap. 2.4.4) aufweist.

In der Methode von Parrott wird die Temperatur in der reflektierten Welle zum einen allein aus der Geschwindigkeit der einfallenden Welle (T_{5I}) und zum anderen aus den Geschwindigkeiten der einfallenden und der reflektierten Welle (T_{5R}) berechnet. Zunächst aber soll die Temperatur in der einfallenden Welle (T_2) bestimmt werden.

2.4.1 Berechnung von T_2

Aus den drei Fundamentalgleichungen 2- 4 läßt sich folgende Beziehung herleiten (vgl. Ableitung 2, ANHANG I):

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(1 - \frac{2 \Delta H_{21}}{v_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 21}$$

wobei $\Delta H_{21} = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$ = Enthalpiedifferenz ist.

Die Wärmekapazität des Reaktanden R läßt sich in einem begrenzten Temperaturbereich zufriedenstellend durch:

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad \text{wiedergeben. Daraus folgt}$$

für ΔH_{21} in einer Mischung mit einem Inertgas I:

$$\Delta H_{21} = \frac{5}{2} R' f_I (T_2 - T_1) + \frac{f_R a(T_2 - T_1) + b(T_2^2 - T_1^2)/2 + c(T_2^3 - T_1^3)/3}{w} \quad \text{Gl. 22}$$

^{*)}Kap. 3.3.3.2, S. 61

mit M_I = Molekulargewicht Inertgas
 M_R = Molekulargewicht Reaktand
 f_I = Molenbruch Inertgas
 f_R = Molenbruch Reaktand
 w = mittlere Molmasse = $f_I M_I + f_R M_R$
 R' = spezifische Gaskonstante = $\frac{R}{w}$

Außerdem gilt (vgl. Ableitung 2, ANHANG I):

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right)' = \frac{(R'T_1 + V_i^2) - \left[(R'T_1 + V_i^2)^2 - 4V_i^2 R'T_2\right]^{1/2}}{2V_i^2} \quad \text{Gl. 23}$$

Die Anwendung der Newton-Raphson Iteration ermöglicht nun die Bestimmung von T_2 aus den Gleichungen 21- 23. Als Minimum der Zielfunktion definiert man die Differenz der beiden Ausdrücke für p_1/p_2 .

$$F'(T_{2i}) = \left(\frac{p_1}{p_2}\right) - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)' = 0$$

2. Ableitung:

$$F''(T_{2i}) = \frac{dF'(T_{2i})}{dT_2}$$

Daraus folgt für den neuen Wert $T_{2(i+1)}$:¹⁶⁾

$$T_{2(i+1)} = T_{2(i)} - \frac{F'(T_{2i})}{F''(T_{2i})}$$

Nach erfolgter Iteration lassen sich p_2 und v_2 folgendermaßen berechnen (vgl. Ableitung 2, ANHANG I):

$$p_2 = \frac{p_1 T_2}{T_1} \left(1 - \frac{2 \Delta H_{21}}{v_1^2} \right)^{-1/2} \quad \text{Gl. 24}$$

$$v_2 = v_1 - \sqrt{v_1^2 - 2 \Delta H_{21}} \quad \text{Gl. 25}$$

2.4.2 Berechnung von T_{5I}

In Analogie zu Gleichung 22 läßt sich folgender Ausdruck für ΔH_{52} formulieren:

$$\Delta H'_{52} = \frac{5}{2} R' f_I (T_5 - T_2) + \frac{f_R a (T_5 - T_2) + b (T_5^2 - T_2^2)/2 + c (T_5^3 - T_2^3)/3}{w} \quad \text{Gl. 26}$$

Unter der Annahme, daß die Geschwindigkeit der Teilchen hinter der reflektierten Welle gleich Null ist ($v_5=0$), läßt sich eine weitere Gleichung für ΔH_{52} ableiten (vgl. Ableitung 2, ANHANG I):

$$2 \Delta H_{52} = R' (T_5 - T_2) + \left[(v_2^2 + R' T_2 - R' T_5)^2 + 4 v_2^2 R' T_5 \right]^{1/2} \quad \text{Gl. 27}$$

Auch hier kann man wieder das bereits erwähnte Newton-Raphson Verfahren zur Bestimmung von T_{5I} anwenden. Das der Temperatur T_{5I} entsprechende P_{5I} erhält man wie folgt (vgl. Ableitung 2, ANHANG I):

$$p_{5I} = \frac{p_2}{T_2} T_{5I} \left[\frac{2 \Delta H_{52}^+ v_2^2}{2 \Delta H_{52}^- v_2^2} \right] \quad \underline{\text{Gl. 28}}$$

2.4.3 Berechnung von T_{5R}

Falls die Geschwindigkeit der reflektierten Stoßwelle direkt gemessen werden kann, ist die bei der Bestimmung von T_{5I} gemachte Annahme einer idealen Reflexion an der Endplatte nicht mehr notwendig. Die relevanten Gleichungssysteme erhält man durch direkten Vergleich mit den Gleichungen 21, 23 und 24:

$$\frac{p_5}{p_2} = \left(1 - \frac{2 \Delta H_{52}'}{(v_R + v_2)^2} \right)^{1/2} \quad \underline{\text{Gl. 29}}$$

$$\left(\frac{p_5}{p_2} \right)' = \frac{[R' T_2 + (v_R + v_2)^2] - [(R' T_2 + (v_R + v_2)^2)^2 - 4(v_R + v_2)^2 R' T_5]^{1/2}}{2(v_R + v_2)^2}$$

Gl. 30

$$p_{5R} = \frac{p_2 T_{5R}}{T_2} \left(1 - \frac{2 \Delta H_{52}'}{(v_R + v_2)^2} \right)^{-1/2} \quad \underline{\text{Gl. 31}}$$

2.4.4 Weitere Bestimmungsmethoden von T_5

Tschuikow-Roux stellt in einer Studie der Perfluor - cyclobutan-Pyrolyse vier Berechnungsmethoden vor ¹⁵⁾, deren verwendete Meßgrößen und Vereinfachungen im folgenden aufge-

führt sind:

Methode I : V_i und V_R gemessen

Methode II : V_i und V_R gemessen ($v_5=0$)

Methode III: V_i gemessen, V_R berechnet

Methode IV : V_R gemessen, V_i berechnet

Die Methoden I und III entsprechen im wesentlichen den bereits vorgestellten Bestimmungen von T_{5R} und T_{5I} .

2.4.5 Einfluß der Reaktionsenthalpie auf T_5

Ein hoher Substanzanteil in der Mischung macht eine Korrektur der Reaktionstemperatur T_5 um die Reaktionsenthalpie-änderung im Verlauf der Reaktion erforderlich. Ein korrigierter T_5 -Wert läßt sich gemäß folgender Gleichung gewinnen:¹⁴⁾

$$T_{5\text{kor.}} = T_5 - Z \frac{\Delta H_r(T_5) f_R x}{c_{pM}} \quad \underline{\text{Gl. 32}}$$

mit Z = Faktor ($0 < Z < 1$)

x = Umsatz ($0 \leq x \leq 1$)

f_R = Molenbruch Reaktand

$c_{pM} = (1-f_R)c_{pI} + f_R c_{pR}$ = Wärmekapazität des Reaktionsgemisches

c_{pI} = Wärmekapazität Inertgas

c_{pR} = Wärmekapazität Reaktand

$$\Delta H_r(T_5) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_5} \Delta c_p dT = \text{Änderung der Reaktionsenthalpie bei } T_5$$

Wenn man die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von Reaktand und Produkt in der Form: $c_p = a + bT + cT^2$ ausdrücken kann, läßt sich für Δc_p folgendes schreiben:

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

Eingesetzt in die Gleichung für $\Delta H_R(T_5)$ ergibt sich:

$$\Delta H_R(T_5) = \Delta H_R(T_1) + \Delta a(T_5 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_5^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_5^3 - T_1^3)$$

Für den Faktor Z wurde von Lifshitz der Wert $1/2$ ¹⁷⁾ und von Dorko der Wert $2/3$ ¹⁸⁾ vorgeschlagen, wobei der letztere Faktor die Abhängigkeit zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit am besten wiedergibt. Erstaunlicherweise liegen die nach Dorkos Methode korrigierten Temperaturen dicht bei denen, die aus der einfachen iterativen ¹⁴⁾ oder aus Longs Methode ^{14,19)} ermittelt wurden. Außerdem ist die Berechnung der Korrektur nach den beiden letztgenannten Verfahren sehr viel zeitaufwendiger, so daß in den meisten Fällen die einfache und schnelle Korrektur nach Dorko völlig ausreichend ist.

2.5 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante

2.5.1 Die komparative Methode

Es ist nicht unbedingt notwendig, die Temperatur der reflektierten Stoßwelle direkt zu bestimmen. Vielmehr konnte Wing Tsang zeigen ^{20a,b)}, daß man die Aktivierungsparameter

auch über eine geeignete interne Standardreaktion ermitteln kann. Zwischen der zu messenden Geschwindigkeitskonstante k und der des Standards k' läßt sich folgender Zusammenhang herstellen:

$$\log k = m \log k' + \text{const}$$

$$\text{bzw.} \quad \log A - \frac{E_a}{RT} = m \log A' - m \frac{E'_a}{RT} + \text{const} \quad \underline{\text{Gl. 33}},$$

$$\text{wobei} \quad m = \frac{E_a}{E'_a} \quad \text{und} \quad \log A = m \log A' + \text{const} \quad \text{ist.}$$

Aus einer Auftragung von $\log k$ gegen $\log k'$ können also die Aktivierungsenergie und der A-Faktor der unbekannten Reaktion aus der Steigung und dem Achsenabschnitt gewonnen werden.

Durch dieses elegante Verfahren lassen sich alle Probleme, die mit der Temperaturbestimmung aus der Wellengeschwindigkeit verbunden sind, eliminieren. Dies äußert sich vor allem in einer geringeren Streuung der Meßwerte und einer damit verbundenen höheren Genauigkeit. Die dieser Methode eigenen Fehlerquellen wurden von Wing Tsang ausführlich erörtert²⁾, daher sollen sie hier nur in kurzer Form abgehandelt werden. So müssen unter anderem beide Reaktionen unabhängig voneinander ablaufen, was besonders bei Prozessen, in denen reaktive Radikale gebildet werden, zu beachten ist. Außerdem dürfen die Geschwindigkeitskonstanten nicht zu weit auseinanderliegen, da ansonsten der verwertbare Meßbereich stark eingeschränkt wird. Schließlich ist es notwendig, daß bei beiden Reaktionen keine 'fall-off'-Effekte auftreten. Die gegenüber konventionellen Methoden höheren Temperaturen und die Tatsache, daß

die Reaktion in Argon - einem wenig effektiven Stoßpartner - ausgeführt wird, könnte zu der Annahme führen, daß diese Effekte in 'single-pulse'-Stoßrohrexperimenten eine größere Rolle spielen. Dies ist aber nicht der Fall, da der Druck mit 1- 10 atm sehr viel höher als in konventionellen Untersuchungen ist. Eine 'fall-off'-Korrektur ist nur dann notwendig, wenn sehr kleine Moleküle untersucht werden *).

2.5.2 Die absolute Methode

Unter diesem Oberbegriff werden alle Verfahren zusammengefaßt, die die Reaktionstemperatur aus der Wellengeschwindigkeit ableiten. Dazu zählen die in Kap. 2.2 für ein ideales Gas und die in Kap. 2.4 für ein reales Gas beschriebenen Methoden. Die einzelnen Verfahren werden später (Kap. 3.3.3.2 und Kap. 3.3.3.3) einander gegenübergestellt und bewertet.

2.6 Bestimmung der Reaktionszeit

Die einzige Messung, die für die komparative Methode durchgeführt werden muß, ist die Bestimmung der Verweildauer des Reaktionsgemisches in der reflektierten Stoßwelle (dwell time), die meist in der Größenordnung von einer Millisekunde liegt.

*) Vgl. hierzu auch Kap. 4: "Thermolyse des Methylencyclopropans", S. 75

Viele Arbeitsgruppen verwenden heute zur Messung der 'dwell time' Quarzkristall-Druckaufnehmer, die in möglichst großer Nähe zur Endplatte angebracht werden. Die gemessene 'dwell time' kann jedoch nicht unmittelbar in die kinetischen Gleichungen eingesetzt werden, sondern muß nach einem Verfahren von Lifshitz und Schechner²¹⁾ korrigiert werden. Die Ursache dieser Korrektur soll zunächst anhand eines Weg-Zeit Diagramms veranschaulicht werden (vgl. Abb. 6).

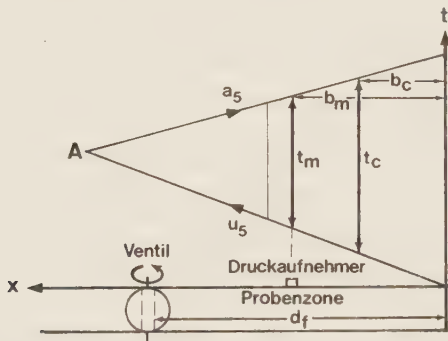


Abb. 6: Weg-Zeit Diagramm der Wellenbewegungen in der Probenzone nach der Reflexion

In Abb. 6 wird der Zeitpunkt, zu dem die Stoßwelle am Laufende reflektiert wird, willkürlich gleich Null gesetzt. Bis zum Schnittpunkt A mit der Abkühlwelle wird das Reaktionsgemisch aufgeheizt. Die Verweildauer eines bestimmten Probenabschnitts bei der hohen Temperatur ist bestimmt durch das Zeitintervall zwischen der Ankunft der reflektierten Stoßwelle und der Abkühlwelle (senkrechte Linien im x - t Diagramm). Die 'dwell time' ist also nicht einheitlich, sondern ändert sich entlang des Stoßrohres. Verschiedene Bereiche der Reaktionsmischung werden daher unterschiedlich lange der hohen Temperatur ausgesetzt. Die Zusammensetzung der abreagierten Probenmischung

variiert deshalb ebenfalls entlang des Rohres. Da die entnommene Gasprobe eine mittlere Zusammensetzung repräsentiert, muß auch die Reaktionszeit entsprechend angepaßt werden.

Es ist jedoch nicht nur dieser Vorgang, der die Zusammensetzung des Gases im Probenraum bestimmt. Die Abkühlwelle verursacht nämlich ihrerseits eine Expansion des Gases und damit eine Verschiebung der einzelnen Probenabschnitte, die durch die Saugwirkung des Tanks noch verstärkt wird. Dies bedeutet, daß nach der Gleichgewichtseinstellung des Druckes das Gas in der Probenzone aus einer Region stammt, die näher am Laufende liegt, und daher für eine längere Zeit der Temperatur T_5 ausgesetzt war. Die korrigierte 'dwell time' t_c sollte aus diesem Grund in der Raummitte des abreagierten Gases liegen, das nach der Expansion den gesamten Probenraum füllt. Die von Lifshitz und Schechner²¹⁾ abgeleitete Beziehung berücksichtigt sowohl die Verdichtung in der reflektierten Welle p_5/p_1 als auch die anschließende Gleichgewichtseinstellung des Druckes p_7/p_1 , wobei p_7 der Enddruck im Stoßrohr ist.

$$t_c = t_m + (b_m - b_c) \left(\frac{1}{a_5} + \frac{1}{u_5} \right) \quad \underline{\text{Gl. 34}}$$

mit

$$b_c = \frac{1}{2} d_f \left(\frac{p_7/p_1}{p_5/p_1} \right)$$

b_c = Ort mittlerer Verweildauer (vgl. Abb. 6)

t_c = korrigierte 'dwell time'

t_m = gemessene 'dwell time'

b_m = Abstand Druckaufnehmer-Endplatte

d_f = Länge der Probenzone

$u_5 = v_R - v_5 = v_R$

2.7 Korrektur der Geschwindigkeitskonstante

Während der Druck- und Temperaturanstieg in der reflektierten Welle fast spontan erfolgt, ist der durch die Verdünnungswelle hervorgerufene Druck- und Temperaturabfall sehr viel langsamer (vgl. Abb. 7).

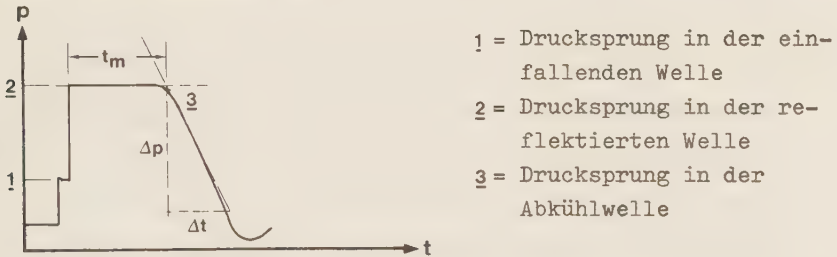


Abb. 7: Aufzeichnung des Druckverlaufs nahe der Endplatte

Dementsprechend läuft die Reaktion auch noch während der Abkühlphase weiter. Die experimentell gemessene Geschwindigkeitskonstante muß um die in der Abkühlwelle (cooling wave) stattfindende Reaktion korrigiert werden. Eine ausführliche Untersuchung dieser Vorgänge wurde von Tschuikow-Roux vorgenommen²²⁾, der folgende Gleichung für den korrigierten k-Wert ableiten konnte:

$$\frac{k_{\text{korrr}}}{k_{\text{exp}}} = \left\{ 1 - \frac{\epsilon}{T_m} \right\}^{-1} < 1 \quad \text{Gl. 35}$$

mit

$$\epsilon = \frac{R}{E_a} \frac{T_5^2}{m} \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{E_a}{R} \frac{\Delta T'}{T_5^2} \right) \right\}$$

$$\Delta T' = \frac{2T_5}{2T_5 + E_a/R \ln 10}$$

$$m = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{T_5}{P_5} \left[\frac{dp}{dt} \right] \approx \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{T_5}{P_5} \left[\frac{\Delta p}{\Delta t} \right],$$

wobei m = Abkühlrate (K/sek)

E_a = geschätzte Aktivierungsenergie

ΔT = 'Quenchtemperatur'

$\Delta p/\Delta t$ = Druckabfall (Torr/sek)

Die 'dwell time' t_m und den Druckabfall $\Delta p/\Delta t$ liest man aus der Aufzeichnung des Druckverlaufes ab. (vgl. Abb. 7).

In einfachen unimolekularen Reaktionen kann der k -Wert ermittelt und entsprechend korrigiert werden. Bei der Untersuchung komplexer organischer Reaktionen besteht diese Möglichkeit nicht, vielmehr muß in diesen Fällen eine Korrektur der nach Gleichung 34 berechneten 'dwell time' t_c durchgeführt werden, da gilt:

$$\frac{k_{\text{korrr}}}{k_{\text{exp}}} = \frac{t_c}{t_{\text{ckorr}}} < 1,$$

d.h.

$$\frac{t_{\text{ckorr}}}{t_c} > 1$$

mit k_{korrr} = korrigierte Geschwindigkeitskonstante
 k_{exp} = experimentelle Geschwindigkeitskonstante
 t_{ckorr} = korrigierte 'dwell time'

Praktisch bedeutet diese korrigierte 'dwell time' t_{ckorr} eine Verlängerung der Reaktionszeit.

3. Konstruktion und Test des 'chemischen' Stoßrohres

3.1 Historische Entwicklung der Stoßrohrtechnik

Gegenüber dem von Vieille²³⁾ im Jahre 1899 konstruierten ersten 'konventionellen' Stoßrohr, bedeutete das von Glick, Squire und Hertzberg^{24a,b)} in den 50er Jahren entwickelte 'chemische' oder 'single-pulse'-Stoßrohr den größten Fortschritt in der Durchführung kinetischer Untersuchungen. Bis zu diesem Zeitpunkt waren Messungen dieser Art lediglich in der einfallenden Welle ausgeführt worden. Nun bestand die Möglichkeit, durch den Einbau eines großen evakuierten Tanks, der von dem eigentlichen Stoßrohr durch eine zweite Membran getrennt war, unkontrollierte Reflexionen der Druckwellen zu unterdrücken. Diese führen zu einer Serie von Aufheizphasen mit abnehmender Intensität^{*)}, die eine quantitative Auswertung unmöglich machen.

Eine wesentliche Verbesserung in der Handhabung der 'single-pulse' Stoßrohrtechnik wurde von Lifshitz, Bauer und Resler Anfang der sechziger Jahre eingeführt²⁵⁾, die den Tank nun unmittelbar hinter der Membran an den Niederdruckteil anschlossen. Außerdem wurde ein kurzer Abschnitt des Niederdruckteils vor der Analyse durch ein Kugelventil abgeschlossen, um eine Durchmischung unterschiedlich aufgeheizter Gaszonen zu unterbinden^{**)}. Bradley und Frend²⁶⁾ füllten das Probengas zwischen zwei Ventile ein, die erst kurz vor dem Auslösen des Stoßes geöffnet wurden. Mit dieser 'sandwich'-Technik hoffte man, zu besser definierten Reaktionszeiten zu gelangen. Ein

^{*)}Vgl. Abb. 11a,c in Kap. 3.3.1, S. 42f

^{**)}Vgl. Abb. 6 in Kap. 2.6, S. 24

entsprechendes Stoßrohr nach dem Lifshitz, Bauer, Resler Typ, d.h. mit einer einzigen Membran und mit Tank, entwickelten Tschuikow-Roux und Marte²⁷⁾.

3.2 Beschreibung der Apparatur *)

3.2.1 Das 'single-pulse' Stoßrohr

Als Grundkonzeption wurde der Lifshitz, Resler, Bauer Stoßrohrtyp gewählt, der auch in einer ähnlichen Ausführung von T.K. Parrott¹⁴⁾ verwendet wurde.

Bei der Entscheidung über die Dimensionierung des Stoßrohres wurde vor allem darauf geachtet, sogenannte 'boundary layer'-Effekte zu unterdrücken^{28a,b)}. Diese beruhen auf einer im Vergleich zum Inneren des Rohres kälteren Gasschicht an der Rohrwandung, die besonders bei Versuchen mit hohem Umsatz zu fehlerhaften Analysen führen kann. Lifshitz konnte zeigen²⁹⁾, daß diese Schicht ca. 0.2mm dick ist und daß der 'boundary layer'-Effekt bei einem Rohrdurchmesser von 50mm und einem Anfangsdruck von mindestens 100 Torr vernachlässigbar klein wird.

Es wurde daraufhin ein Edelstahlrohr der Firma Denkhäus mit einem Innendurchmesser von 49mm und einer Wandstärke von 4mm gewählt, dessen Innenoberfläche mit 400er Korn nachbehandelt wurde. In Kap. 2.3 (S. 13) wurde bereits auf die Notwendigkeit hingewiesen, Zeitpunkt und Ort des Zusammentreffens der Wellenfronten zu kennen, um die Dimension eines Stoßrohres optimal festlegen zu können. Für eine mittlere Geschwindigkeit der

*) Herrn Prof. Dr. H. Richter und den Mitarbeitern des Lehrstuhls PC I danke ich für die freundliche Unterstützung beim Aufbau der Apparatur.

einfallenden Welle $V_i = 600\text{m/sek}$ und einer maximalen Treiberlänge $X_4 = 208\text{cm}$ kann man aus den Gleichungen 17- 20 eine minimale Länge des Niederdruckteils von $X_c = 170\text{cm}$ berechnen^{*)}. Als Anhaltspunkt für die maximale Länge des Niederdruckteils wurde dieser Wert verdoppelt, so daß die Länge des Niederdruckteils schließlich auf 345cm und die des Hochdruckteils auf 208cm festgelegt wurde. Der Hochdruckteil wurde so gefertigt, daß er mit Hilfe eines Kolbens bis auf eine Länge von 68cm in 5cm Intervallen variiert werden kann.

Mit der Herstellung eines 50 l Edelstahlkessels wurde die Apparatebaufirma esta (Wilnsdorf) beauftragt, die den Behälter unter Berücksichtigung der notwendigen Sicherheitsvorschriften entwickelte. Um die Abkühlrate zu erhöhen, wurde der Tank in einem Winkel von 45° zur Laufrichtung³⁰⁾ und in einem Abstand von ca. 18.5cm zu der Membran an den Niederdruckteil angeflanscht. Mittels eines Muffenkugelhahns der Firma Argus (NW 48) können Kessel und Rohr voneinander getrennt werden. Ein Kugelhahn gleichen Typs wurde zur Anpassung an den Innendurchmesser des Rohres auf 49mm aufgebohrt und zur Abschottung eines kleinen Analysenraumes am Ende des Niederdruckteils eingesetzt. Die Stoßkanten in den Kugelhähnen wurden vom Hersteller durch Kunststoffringe ausgeglichen, die eine Wirbelbildung im Stoßrohr verhindern sollen. Angetrieben werden beide Kugelhähne durch pneumatische Kolbendrehantriebe der Firma Keystone (Typ 790-006), die Schließ- bzw. Öffnungszeiten von ca. einer Sekunde erlauben.

^{*)}Vgl. hierzu auch Abb. 14a in Kap. 3.3.2, S. 49 und die in diesem Kapitel durchgeführten Berechnungen.

Die Gefahr einer nach dem Auslösen des Stoßes einsetzenden Durchmischung kann somit auf ein Minimum reduziert werden. Sowohl in den Hochdruckteil als auch in den Niederdruckteil ist je ein in eigener Werkstatt gefertigtes Faltenbalgventil integriert, über das man das Rohr mit einer Drehschieberpumpe (Typ D6A) bzw. einer Öldiffusionspumpe (Typ PD400) der Firma Leybold-Heraeus evakuieren kann. Bei der Konstruktion des Ventils mußte darauf geachtet werden, daß zum einen die Durchgangsöffnung möglichst groß ist, um eine hohe Absauggeschwindigkeit zu erreichen, zum anderen das Totvolumen zum Rohr hin klein ist, um eine Störung der Stoßwelle zu vermeiden.

Alle Verbindungsstücke im Rohr wurden in einer einfachen Flanschbauweise gefertigt und erlauben so rasche und flexible Ausbau- und Änderungsmöglichkeiten. Die Abdichtung der Flanschteile erfolgte durch ein doppeltes O-Ring System, das Vakuum- und Druckdichtigkeit sicherstellt.

Ein 1000 Torr Differenzdruckmesser der Firma MKS (Typ 221-AH-D-1000) ermöglicht einen exakten Druckabgleich zwischen Tank und Rohr. Unabhängig vom Rohr kann man den Tank über eine Argonleitung befüllen bzw. durch eine Drehschieberpumpe von Leybold-Heraeus (Typ D12A) evakuieren. Die Kontrolle des Endvakuaums dieser und der am Hochdruckteil befindlichen Pumpe übernimmt jeweils ein Thermotron-Druckmeßgerät (Typ TM 11/2, Meßröhre TR112) derselben Firma.

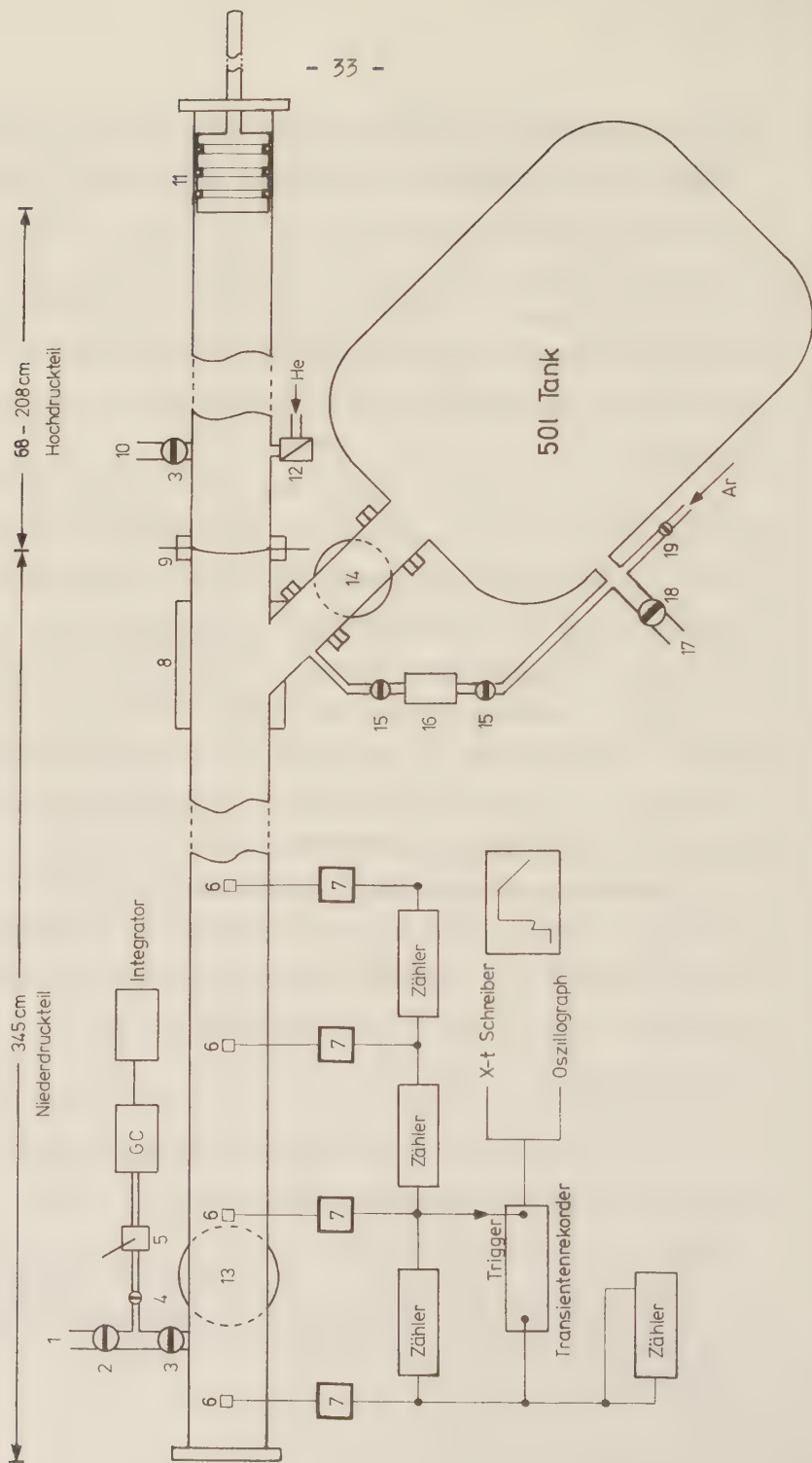
Zur Messung der Geschwindigkeit der Stoßfront wurden in einer ersten Version in Abständen von 4.6, 46.7, 86.7 und 126.6cm von der Endplatte 4 Platinmeßstreifen auf das Rohr montiert. Ein Kistler-Quarzkristall-Druckaufnehmer (Typ 603B),

dessen Signal von einem Transientenrekorder der Firma datalab (Typ DL 920) registriert wird, befindet sich 9.6cm von der Endplatte. Von der Meßeinheit bei 46.7cm wird der Transientenrekorder getriggert, dessen Aufzeichnung unmittelbar auf einem Tektronix-Speicheroszillographen (Typ 7613, 100MHz, mit den Einschüben 7A15A und 7B53A) erscheint und anschließend auf einem x-t Schreiber der Firma Linseis (Typ LS4) ausgeschrieben wird.

In der Vergangenheit wurden Platinmeßstreifen, die auf Temperaturänderungen reagieren, auf Druck reagierenden Meßfühlern vorgezogen, die aufgrund ihres großen Durchmessers Unsicherheiten bei der Zeitmessung zeigten. Heute wird in den meisten Arbeitsgruppen die neue Generation der piezoelektrischen Meßwertaufnehmer verwendet, die wie z.B. der Kistler 603B einen Durchmesser von nur 5.5mm und eine Ansprechzeit von nur 1µsek besitzen. In der jetzigen Version wurden die Platinmeßstreifen bei 46.7, 86.7 und 126.6cm durch Druckaufnehmer der Serie 603B ersetzt, deren verstärktes Signal (Kistler Ladungsverstärker, Typ 5007) drei Hewlett-Packard Zeitmeßgeräte (Typ 5315A) und ein Zeitmeßgerät (Typ 5304A) schaltet. Die ersten drei Geräte sind dabei so eingestellt, daß sie auf den Druckanstieg der einfallenden Welle reagieren (trigger level: 100mV), während das letzte Zeitmeßgerät durch den Druckanstieg der einfallenden Welle gestartet und den der reflektierten Welle gestoppt wird (trigger level: 500mV).

Die Anordnung der Meßgeräte und die Stoßwellenapparatur sind zur Verdeutlichung in Abb. 8 in ihrer jetzigen Version dargestellt.

Abb. 8: Skizze der 'Single-Pulse'-Stoßwellenapparatur



zu Abb. 8:

- 1: Anschluß Mischsystem
- 2: Durchgangsventil (Leybold-Heraeus NW 25)
- 3: Faltenbalgventil
- 4: Schnellschlußventil (Whitey 1/8")
- 5: Probennahmesystem
- 6: Quarzkristall-Druckaufnehmer (Kistler 603B)
- 7: Ladungsverstärker (Kistler 5007)
- 8: T-Stück 49/30mm Ø
- 9: Membranhalterung
- 10: Anschluß Drehschieberpumpe (Leybold-Heraeus D6A)
- 11: Kolben mit 3 O-Ringen und Kolbenstange
verstellbar von 0.68- 2.08m in 5cm Abständen
- 12: Magnetventil (Herion 3/2 Wege)
- 13: Muffenkugelhahn (Argus NW 48) mit
pneumatischem Kolbendrehantrieb (Keystone 790 006)
- 14: wie 13)
- 15: Eckventil (Leybold-Heraeus NW 10)
- 16: Differenzdruckmesser (MKS 221-AH-D-1000)
- 17: Anschluß Drehschieberpumpe (Leybold-Heraeus D12A)
- 18: Eckventil (Leybold-Heraeus NW 25)
- 19: Dosierventil (Nupro LS SS-4BK)

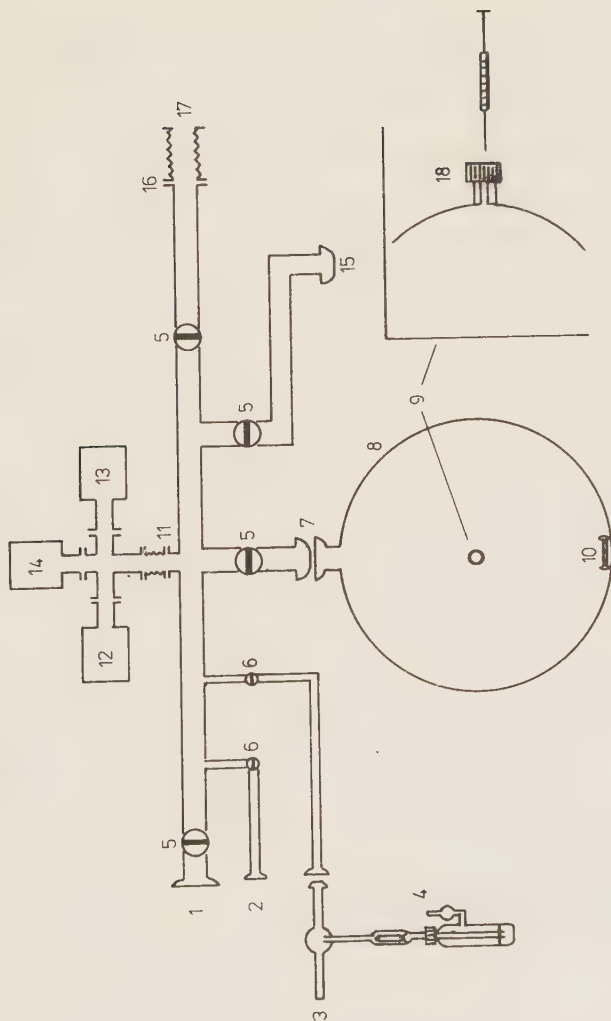
3.2.2 Die Mischapparatur

Zum Befüllen des Niederdruckteils wurde eigens eine Mischapparatur gebaut, die über das bereits erwähnte Faltenbalgventil mit dem Stoßrohr verbunden ist. Kernstück des Systems ist ein 20 l Kolben, in dem die Durchmischung des Probengases durch einen Rührstab unterstützt wird. Mit der Öldiffusionspumpe (PD 400) läßt sich die Mischapparatur und zusätzlich der gesamte Niederdruckteil bis auf $2 \cdot 10^{-4}$ mbar evakuieren. Die Leck- bzw. Ausgasungsrate ist kleiner als 10^{-4} mbar/min. Die Überprüfung des Endvakuums erfolgt mit einem Ionisationsvakuummeter der Firma Leybold-Heraeus (Typ Ionivac IM 110D), die notwendigen Druckmessungen wurden mit einem 10 Torr und einem 1000 Torr MKS-Baratron (Typ 221-AHS-D-10SP und 1000Sp) durchgeführt. Die Meßwerte aller Baratron-Druckaufnehmer können über eine Weiche auf einem Keithley-Multimeter (Typ 172A) angezeigt werden.

Zu erwähnen wäre noch, daß das gesamte Stoßrohr und das angeschlossene Mischsystem durch drei Luftthermostate beheizbar gemacht wurde, um auch die Untersuchung schwer flüchtiger Substanzen möglich zu machen. Von dieser Option wird in dieser Arbeit kein Gebrauch gemacht.

Abb. 9 zeigt eine Skizze der Mischapparatur mit den entsprechenden Erläuterungen.

Abb. 9: Skizze der Mischapparatur



zu Abb. 9:

- 1: Anschluß Öldiffusionspumpe (Leybold-Heraeus PD 400)
- 2: 2. Gaszuleitung (Rotulex 13/5) (für gasförmige Proben)
- 3: 1. Gaszuleitung Argon
- 4: Quecksilber-Überdruckventil
- 5: Eckventil (Witeg 15mm Ø)
- 6: Eckventil (Witeg 4mm Ø)
- 7: Glas-Glas Übergang (Rotulex 41/25)
- 8: 20 l Kolben
- 9: Einspritzsystem (für flüssige Proben)
- 10: Rührstab
- 11: Glas-Metall Übergang (Schott NW 10) auf Faltenbalg (Leybold-Heraeus NW 16)
- 12: 1000 Torr Baratron (MKS 221-AHS-D-1000SP)
- 13: 10 Torr Baratron (MKS 221-AHS-D-10SP)
- 14: Ionisationsvakuummeter (Leybold-Heraeus Ionivac IM 110D, Meßröhre IE 10)
- 15: Anschluß 250ml Kolben (für feste Proben) oder 250ml Kolben mit Einspritzsystem (für Referenzsubstanzen)
- 16: Glas-Metall Übergang (Schott NW20) auf Faltenbalg (Leybold-Heraeus NW25)
- 17: Anschluß Stoßrohr
- 18: Seitenansicht des Einspritzsystems

3.2.3 Das Analysesystem

Bei der Probenentnahme konnte man auf die in gaskinetischen Untersuchungen bewährte Technik der direkten Analyse aus der Gasphase zurückgreifen^{31,32)}. Probenschleife und Probennahmeventil werden ständig auf einer konstanten Temperatur von 80°C gehalten, um Kondensation an den Rohrwandungen weitgehend ausschließen zu können.

Die Auftrennung des Reaktionsgemisches in einem Gaschromatographen der Firma Intersmat (Typ IGC 120 FB) kann mit Hilfe eines Spectra-Physics Integrators (Typ SP 4100) verfolgt werden. Der große Vorteil der direkten Kopplung von Probenraum und Analyseneinheit ist neben der schnellen Durchführbarkeit der Analyse die enorm hohe Empfindlichkeit, so daß selbst Substanzbeimischungen unter 0.2% für eine zuverlässige Bestimmung ausreichen. Dies führt dazu, daß alle Korrekturen, die die Nicht-Idealität des Gasgemisches zur Grundlage haben, vernachlässigbar klein sind^{*)}. Die Gesamtmenge, der für eine vollständige kinetische Untersuchung benötigten Substanz, liegt bei ca. 100µl.

^{*)}Vgl. hierzu auch Kap. 3.3.3.2: "Thermolyse von Cycloheptatrien", S. 54

3.3 Austesten des Stoßrohres

3.3.1 Optimierung der Geräteparameter

Bei den ersten Stoßrohrversuchen zeigte sich, daß der Druckverlauf sehr entscheidend von der verwendeten Folienart sowie dem Durchmesser des Verbindungsstückes von Rohr und Tank abhängt. Nachdem eine Vielzahl von Folien aus unterschiedlichsten Materialien und verschiedener Dicke getestet wurde, erwiesen sich Hostaphan-Folien (Fa. Kalle-Hoechst) der Stärken 19, 36, 50 und 75 μm als besonders geeignet. Tab. 1 gibt den jeweils erzielten Berstdruck an, der mit einem Wika-Manometer (Kl.1.0, NG100, Bereich: -1 bis 9bar) mit Schleppzeiger ermittelt wurde.

Tab. 1: Berstdruck der Hostaphan-Folien

Folienstärke/ μm	Berstdruck/bar
19	1.4
36	3.8
50	5.2
75	7.2

Auch die Optimierung des Druckverlaufs erfolgte empirisch durch die Fertigung mehrerer Tank und Rohr verbindender Zwischenstücke. Abb. 10a-c zeigen die dabei erhaltenen Druck-Zeit Aufzeichnungen für die einfallende und die reflektierte Welle und die nachfolgenden Reflexionen in einer Zeittraffung. Das Zwischenstück mit einer lichten Weite von 49mm Abb. 10a weist zwar eine optimale Auslöschung nachfolgender Wellen auf,

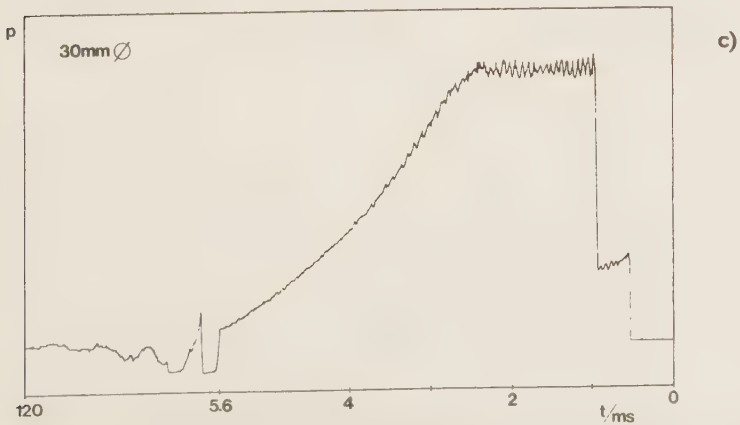
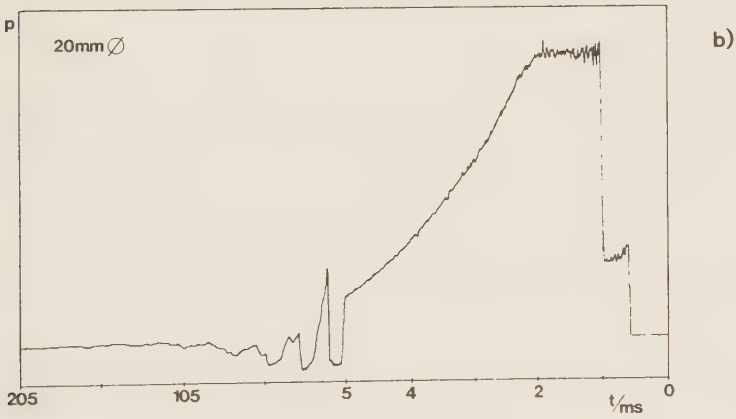
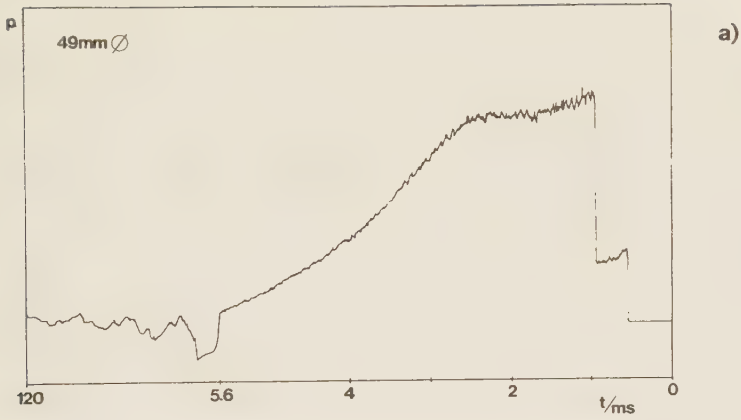


Abb. 10: Abhängigkeit des Druckverlaufes vom Durchmesser
des Zwischenstücks Tank - Rohr

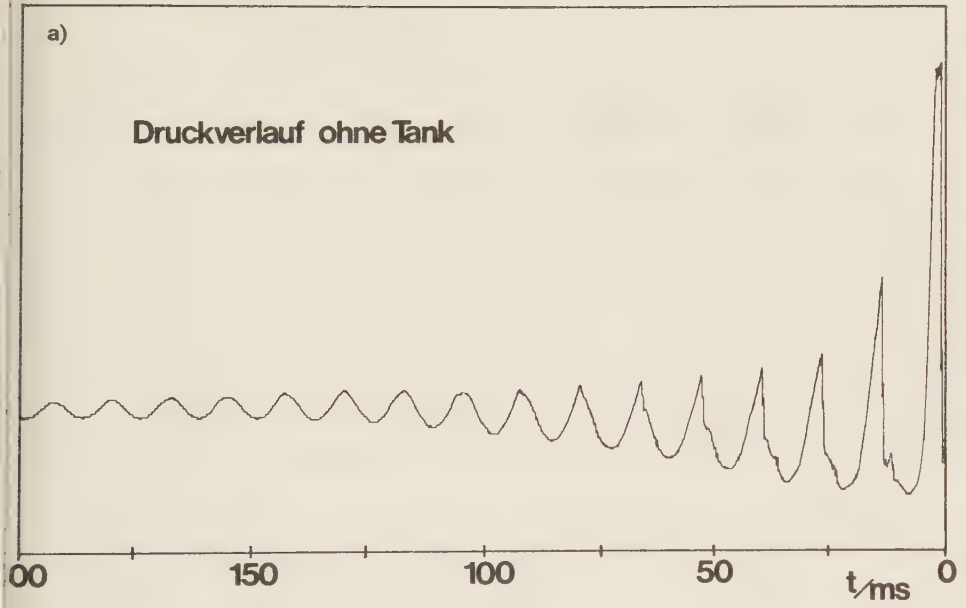
das Druckverhalten in der reflektierten Welle ist aber von starken Störungen begleitet. Umgekehrt ist dieses Verhalten bei dem Zwischenstück mit einem Innendurchmesser von 20mm in Abb. 10b. Erst ein Zwischenstück mit 30mm Innendurchmesser liefert einen optimalen Druckverlauf in der reflektierten Welle und einen Druckanstieg nachfolgender Wellen, der unter dem der einfallenden Welle liegt (vgl. Abb. 10c). An dieser Stelle sollte darauf hingewiesen werden, daß der Temperaturanstieg in der einfallenden Welle zu keinem nennenswerten Umsatz führt.

Alle Optimierungsläufe wurden mit einer 50µm Hostaphan-Folie durchgeführt, die sich auch in den späteren Versuchen als sehr vorteilhaft erwies.

In Kapitel 3.1 (S. 28) wurde bereits auf die Wirkungsweise des Tanks eingegangen. Zur besseren Veranschaulichung wurde eine Versuchsserie mit unterschiedlichen Aufnahmezeiten durchgeführt, die in Abb. 11a-d dokumentiert ist. Deutlich erkennbar ist die bei geöffnetem Tank starke Unterdrückung der ersten Reflexion und die fast völlige Auslöschung aller weiteren Reflexionen.

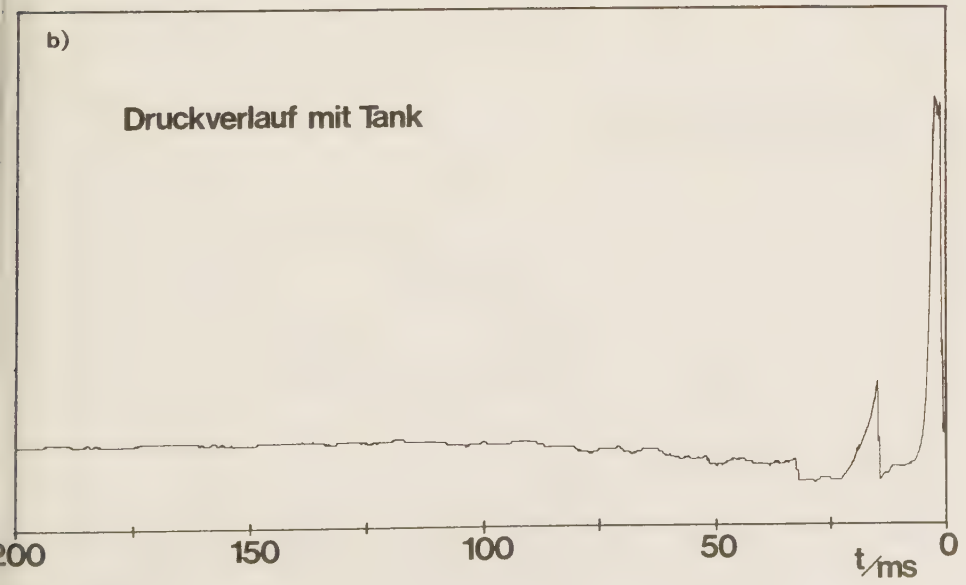
a)

Druckverlauf ohne Tank



b)

Druckverlauf mit Tank



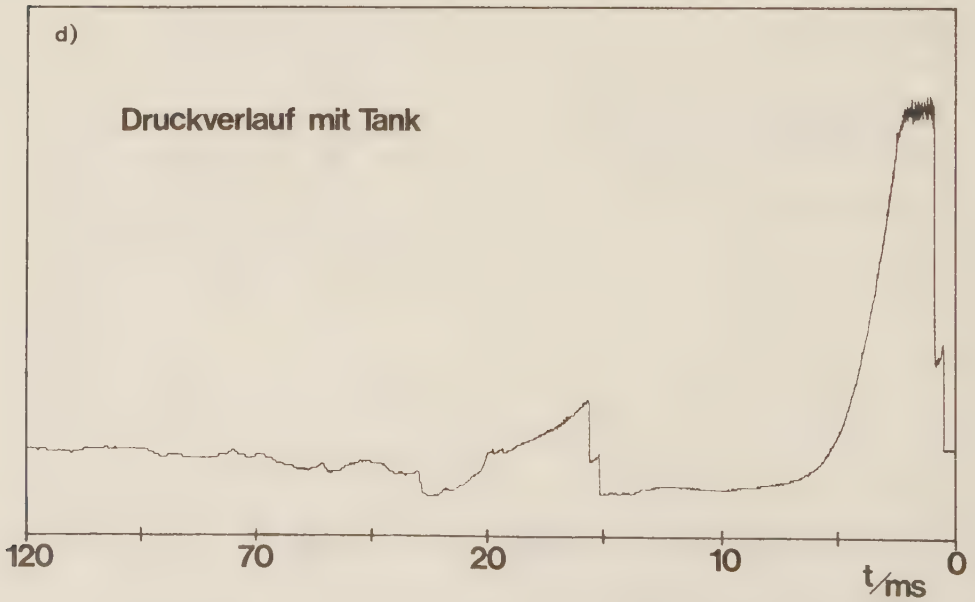
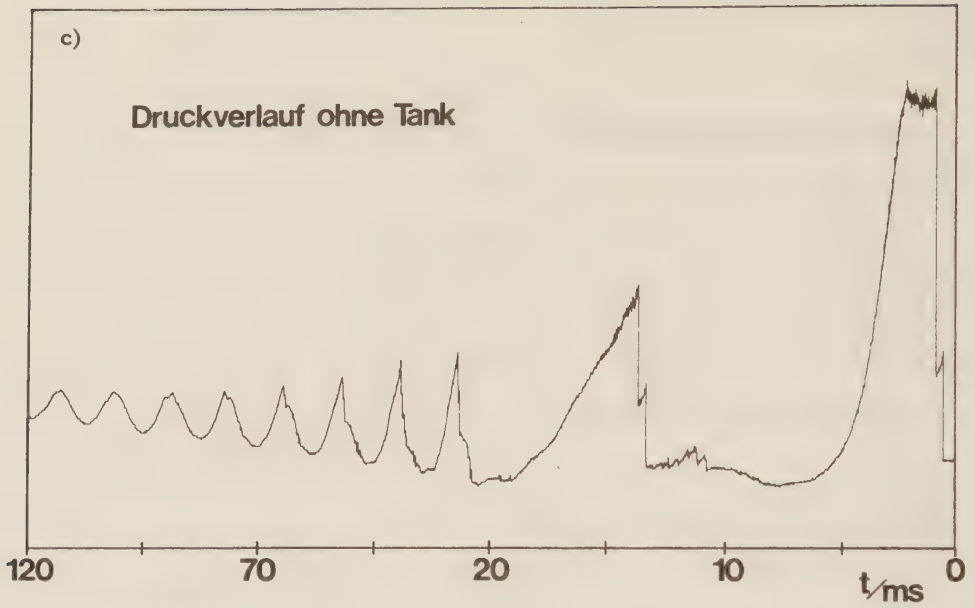


Abb. 11: Aufzeichnung des Druckverlaufes mit und ohne Tank

3.3.2 Konstruktion eines Wellendiagramms

Um bei späteren Versuchen die Stoßrohrbedingungen ohne großen experimentellen Aufwand festlegen zu können, wurde ein Wellendiagramm ermittelt. Hierbei wurde Helium als Treibgas und reines Argon als Laufgas verwendet. Der dabei aufgezeichnete Druckverlauf ist in Abb. 12 wiedergegeben. Die Druckangaben in der Zeichnung erfolgten nach vorheriger Eichung des Druckaufnehmers. Im folgenden sind zunächst nur die Daten aufgeführt, die unmittelbar aus dem Versuch resultieren:

Anfangstemperatur $T_1 = 295^\circ\text{K}$

Anfangsdruck $p_1 = 353.9 \text{ Torr}$

Enddruck $p_7 = 580.1 \text{ Torr}$

1. Zeitmessung $t_1 = 650.9 \text{ sek}$

2. " $t_2 = 656.7 \text{ sek}$

3. " $t_3 = 614.0 \text{ sek}$

4. " $t_4 = 409.5 \text{ sek}$

Aus dem Druckverlauf (vgl. Abb. 12):

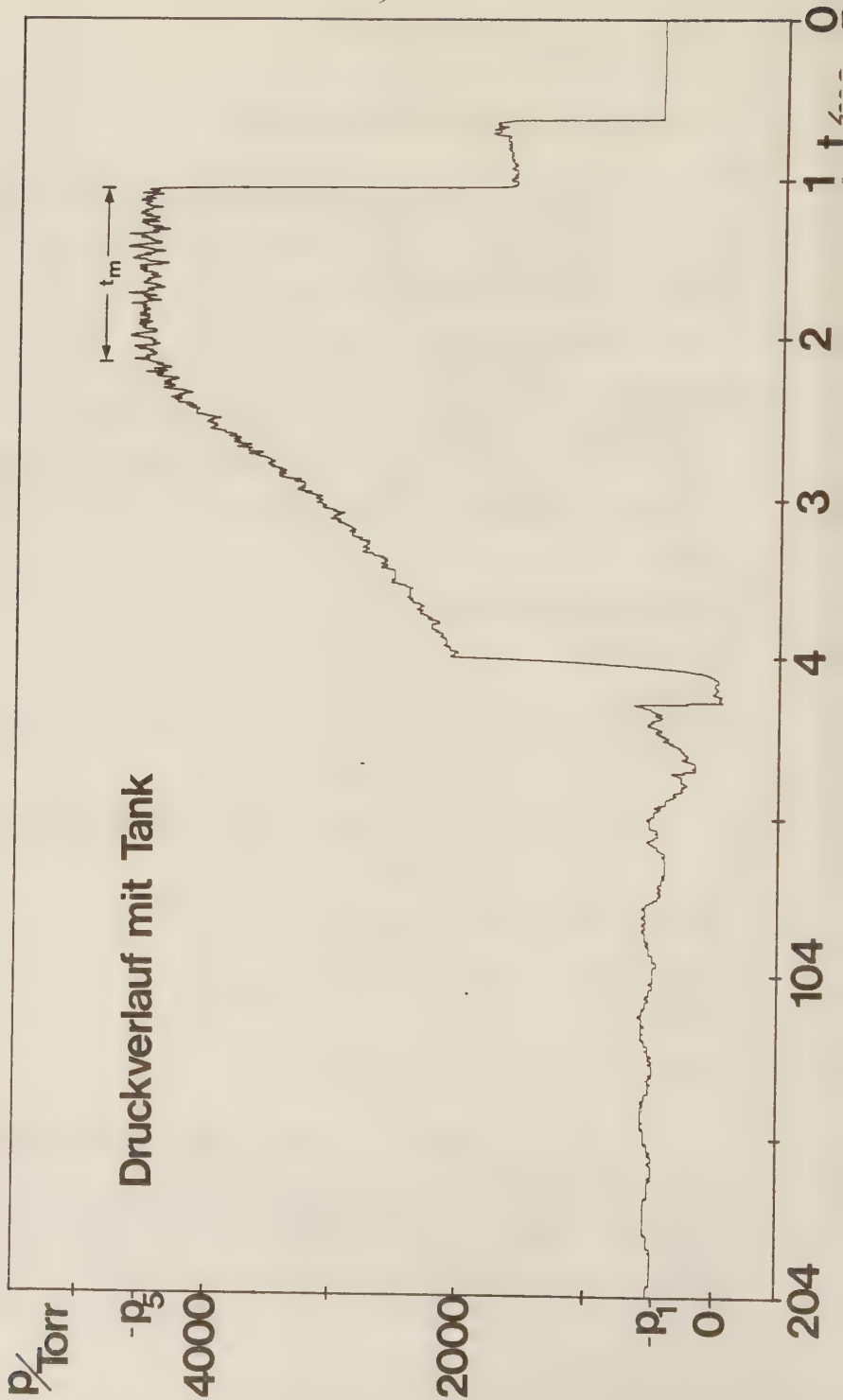
'dwell time' $t_m = 1044 \mu\text{sek}$

Druckabfall $\Delta p / \Delta t = -1.721 \text{ Torr} / \mu\text{sek}$

Länge des Treiberteils: $X_4 = 188 \text{ cm}$

Die aus den Zeiten t_1 , t_2 und t_3 ermittelten mittleren Geschwindigkeiten der einfallenden Welle zwischen den Druckaufnehmern weisen eine Dämpfung auf, die zwischen 2 und 3% liegt. Um diese Dämpfung zu berücksichtigen, wird für die

Abb. 12: Aufzeichnung des Druckverlaufes



Geschwindigkeit der einfallenden Welle das arithmetische Mittel der drei Messungen angenommen. Die Geschwindigkeit der reflektierten Welle kann: 1. aus den Parametern der einfallenden Welle berechnet oder 2. direkt aus der Zeit t_4 bestimmt werden, die zwischen dem Eintreffen der einfallenden Welle und der reflektierten Welle am Druckaufnehmer D_1 vergeht. Dabei wird von t_4 der Zeitabschnitt Δt subtrahiert, den die einfallende Welle vom Druckaufnehmer D_1 bis zur Endplatte benötigt. Der Deutlichkeit halber sind die Zusammenhänge noch einmal in einem Diagramm zusammengestellt (vgl. Abb. 13).

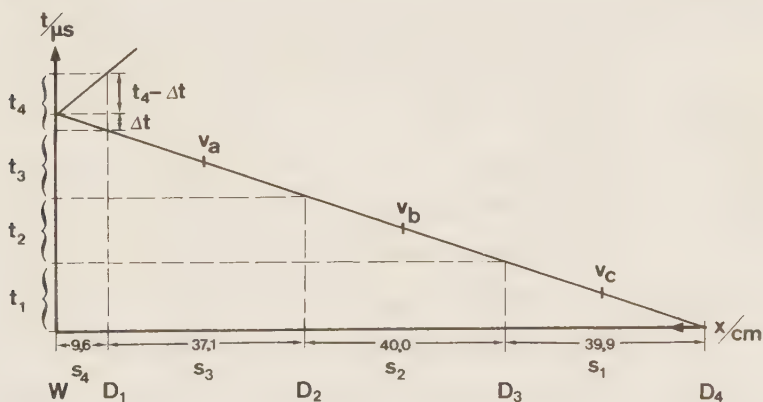


Abb. 13: Weg-Zeit Diagramm der Wellenbewegungen mit den dazugehörigen Zeitmessungen

v = mittlere Geschwindigkeit zwischen den Druckaufnehmern

s = Abstand $D \leftrightarrow D$ bzw. $D \leftrightarrow W$

t = Zeitmessung

Δt s. Erläuterung im Text

D = Druckaufnehmer (Kistler 603B)

In dem hier behandelten Beispiel erhält man für die Geschwindigkeit der einfallenden Welle:

$$V_i = \frac{V_a + V_b + V_c}{3} = 608.9 \text{ m/sek}$$

und für die Geschwindigkeit der reflektierten Welle:

$$V_R = \frac{s_4}{t_4 - \Delta t} = 379.45 \text{ m/sek}$$

Die übrigen berechneten Daten sind in Tab. 2 zusammen mit den dabei verwendeten Gleichungen aufgeführt.

Tab. 2: Berechnete Daten

Parameter	Gleichung
$T_2 = 577^\circ\text{K}$	9
$p_2 = 1514 \text{ Torr}$	7
$T_5 = 929^\circ\text{K}$	13
$p_5 = 4513 \text{ Torr}$	12
$a_1 = 319.92 \text{ m/sek}$	1
$a_2 = 447.36 \text{ m/sek}$	1
$a_3 = 900.34 \text{ m/sek}$	1
$a_4 = 1010.55 \text{ m/sek}$	1
$a_5 = 567.64 \text{ m/sek}$	1
$v_2 = v_3 = 330.64 \text{ m/sek}$	10
$x_3 = -1.335 \text{ m}$	17
$x_3 = 2.34 \text{ msek}$	18
$x_c = 1.550 \text{ m}$	20
$x_c = 4.68 \text{ msek}$	19
$V_R = 436.73 \text{ m/sek}$	14

Zwischen der aus Gleichung 14 berechneten Geschwindigkeit der reflektierten Welle und der gemessenen Geschwindigkeit besteht eine relativ große Diskrepanz. Danach erscheint die bei der Ableitung dieser Gleichung gemachte Annahme einer idealen Reflexion ($v_5 = 0$) die tatsächlichen Gegebenheiten nicht zufriedenstellend zu beschreiben. Die Auswirkungen auf die Temperaturbestimmung von T_5 sollen aber erst im nachfolgenden Kapitel ^{*)} diskutiert werden. Dort werden die Temperatur T_{5I} , die unter der Annahme einer idealen Reflexion nur aus der Geschwindigkeit der einfallenden Welle berechnet wird, und die Temperatur T_{5R} , die ohne diese Annahme aus der Geschwindigkeit der einfallenden und der reflektierten Welle berechnet wird, einander gegenübergestellt werden.

Aus den Angaben in Tab. 2 und der Geschwindigkeit der einfallenden Welle V_i läßt sich das Weg-Zeit Diagramm in Abb. 14a konstruieren ^{**)}, in dem auch die Abhängigkeit der 'dwell time' t_m von der gewählten Treiberlänge demonstriert wird. Das Diagramm zeigt, daß die Kontaktfläche, lange bevor sie die reflektierte Stoßfront erreicht, von der reflektierten Verdünnungswelle eingeholt wird. Dies gewährleistet selbst bei extremen Geschwindigkeiten der einfallenden Welle einen störungsfreien Druckverlauf.

Die hohe Abkühlrate von $1.42 \cdot 10^5$ Grad/sek und der flache Druckverlauf in der reflektierten Welle sind Grundvoraussetzungen für zuverlässige experimentelle Daten. Mit abnehmender Geschwindigkeit, d.h. bei niedrigeren Temperaturen,

^{*)} Vgl. Kap. 3.3.3.2 und 3.3.3.3, S. 54 bzw. S. 64

^{**)} Eingetragen ist $V_R(\text{ber.}) = 436.73 \text{ m/sek}$

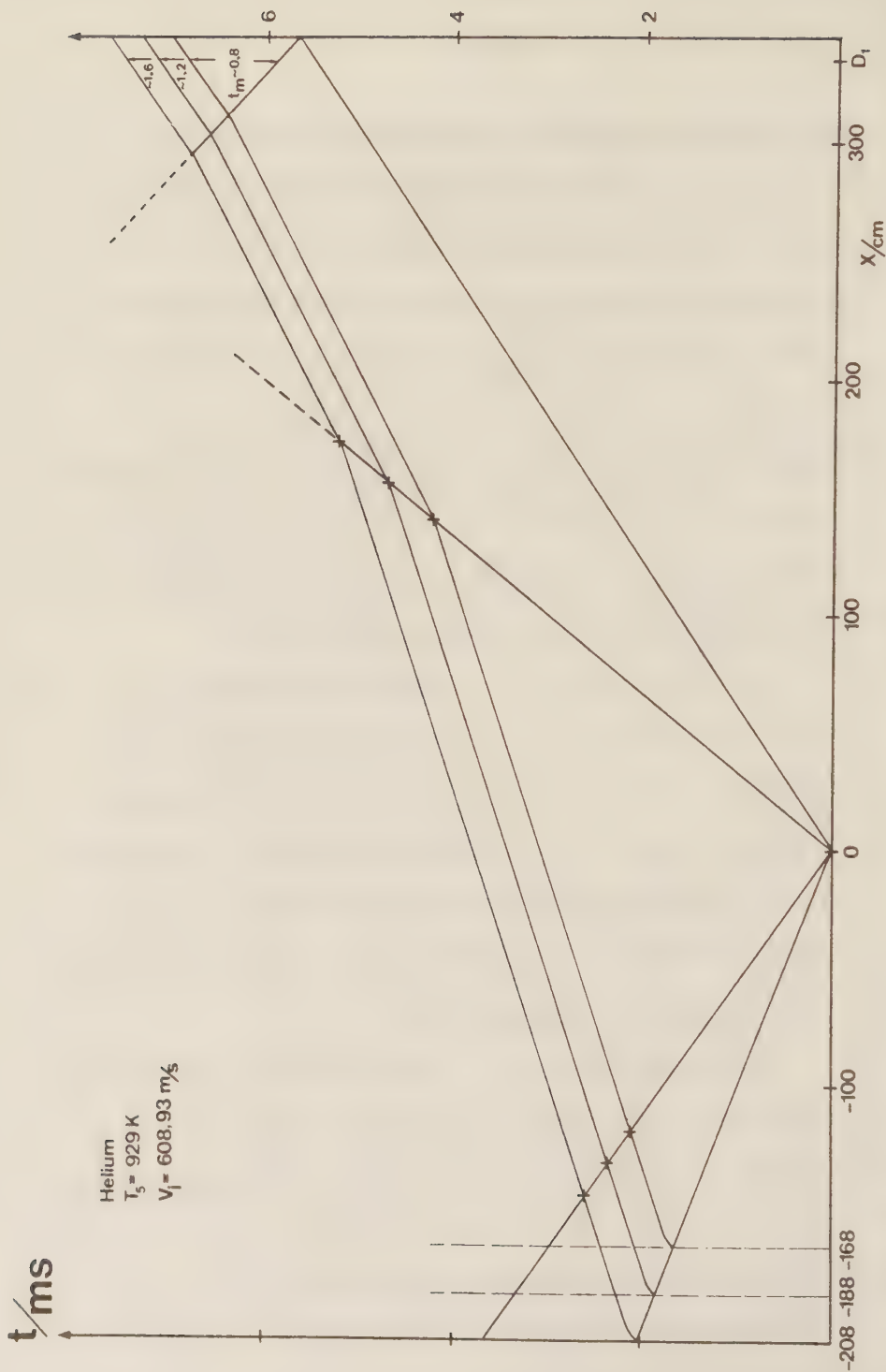


Abb. 14a: Weg-Zeit Diagramm der Wellenbewegungen nach der Reflexion der Verdünnungswelle
 (Treibgas: Helium; $T_s = 929 \text{ K}$; $V_l = 608.93 \text{ m/s}$)

werden diese Bedingungen immer schlechter erfüllt. In diesen Fällen muß das Helium, das aufgrund seiner hohen 'akustischen Impedanz'²⁵⁾ ein sehr guter 'Quencher' ist ($\gamma = 1.667$, $M = 4\text{g/mol}$), als Treibgas durch Stickstoff ersetzt werden. Trotzdem läßt sich für

$$\frac{a_3}{\gamma_3^{-1}} > \frac{a_2}{\gamma_2^{-1}}$$

eine genügend große Abkühlrate erzielen.

mit a = Schallgeschwindigkeit
 γ = Verhältnis der Wärmekapazitäten
Index 2 und 3 (vgl. Abb. 2a, S. 8)

Dieses Verfahren wurde von Lifshitz und Kahana³³⁾ bei der Cyclisierung von Perfluorbutadien in einem Temperaturbereich von 630- 725°K erfolgreich angewendet. Es ist daher möglich, Aktivierungsparameter zu überprüfen, die mit Hilfe anderer Techniken bei relativ tiefer Temperatur erhalten wurden, was besonders im Hinblick auf nicht homogen ablaufende Prozesse bedeutsam ist.

Abb. 14b und 14c zeigen die durch den Austausch des Treibgases verursachten Veränderungen im Weg-Zeit Diagramm. Dabei handelt es sich in Abb. 14b um reinen Stickstoff ($\gamma = 1.4$, $M = 28\text{g/mol}$) und in Abb. 14c um ein Helium-Stickstoff Gemisch im Verhältnis 2:1 ($\gamma = 1.545$, $w = 12\text{g/mol}$)^{*)}.

^{*)}Gegenüber Abb. 14a wurde die Zeitachse in Abb. 14b und 14c um den Faktor 2 gestaucht.

t/ms

Stickstoff
 $T_s = 658\text{ K}$
 $V_l = 500\text{ m/s}$

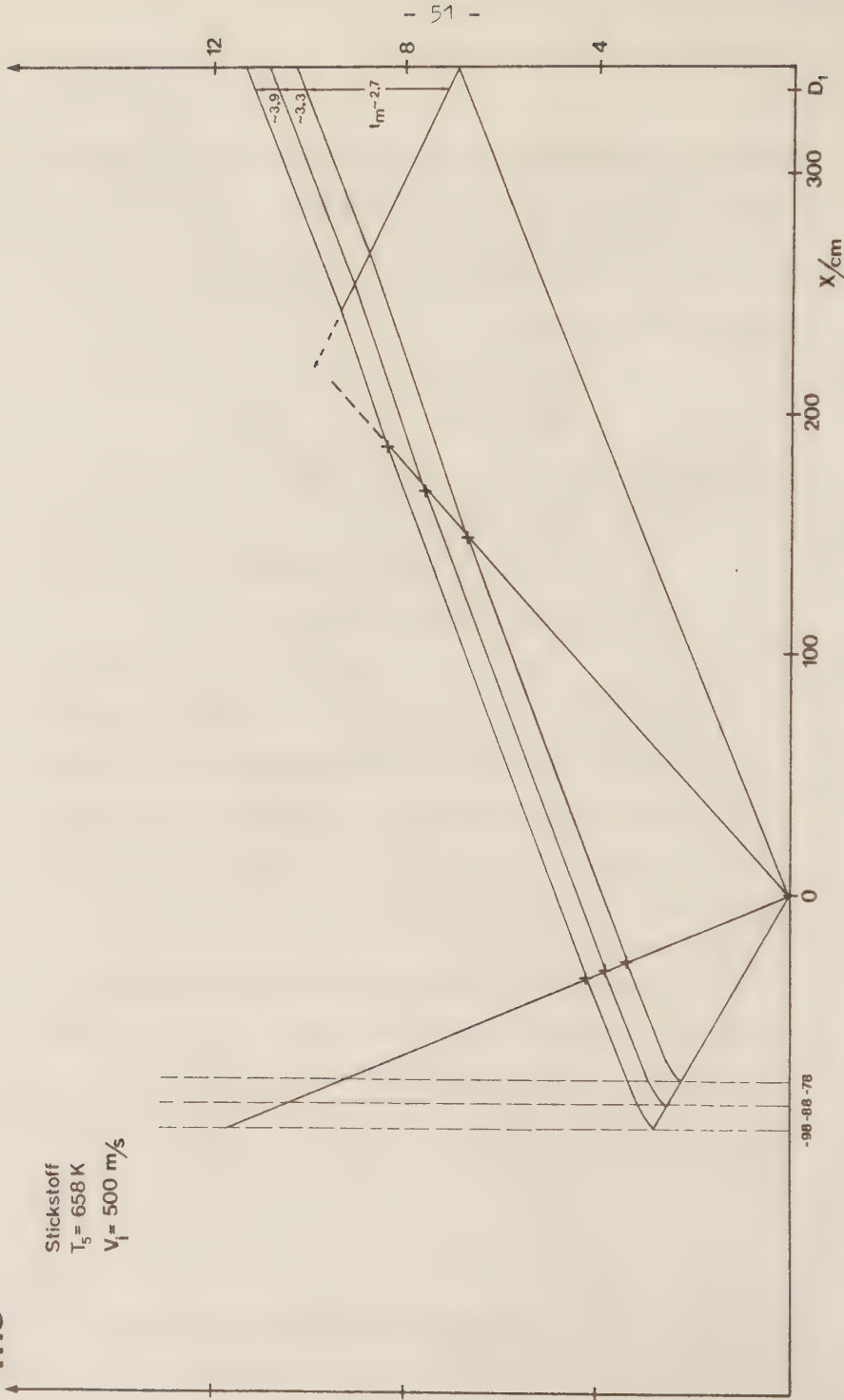


Abb. 14b: wie 14a) (Treibgas: Stickstoff; $T_1 = 295^\circ\text{K}$, $p_1 = 400\text{ Torr}$)

t/ms

Helium-Stickstoff 2:1

$T_s = 776\text{ K}$

$v_l = 550\text{ m/s}$

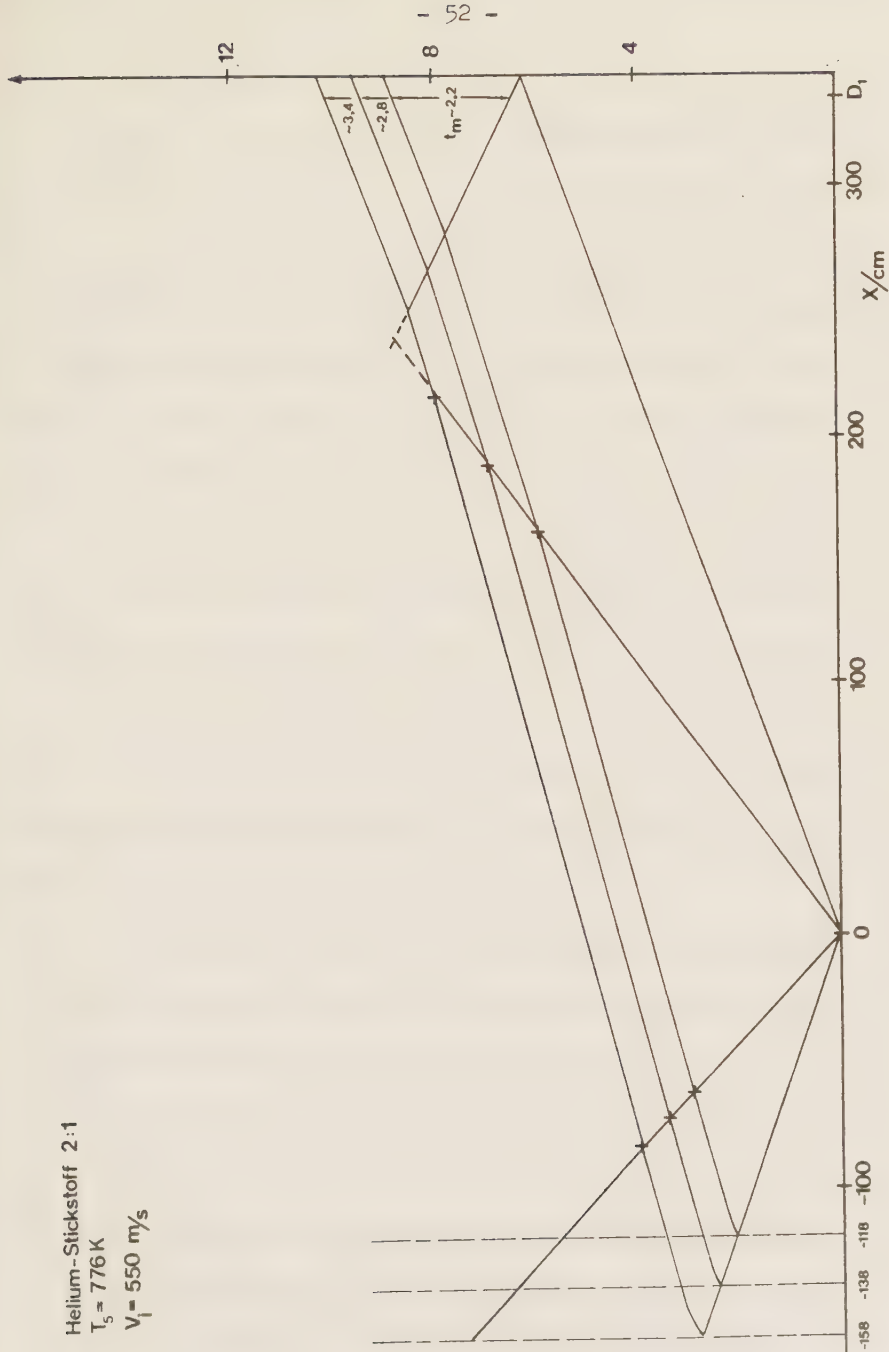


Abb. 14c: wie 14a) (Treibgas: Helium-Stickstoff 2:1; $T_s = 295^\circ\text{K}$, $p_1 = 375\text{ Torr}$)

3.3.3 Testmessungen

3.3.3.1 Verfahrensweise

Für eine Reihe von 3- 4 Versuchen wurden ca. $10\mu\text{l}$ Substanz in den 20 l Kolben des Mischsystems eingespritzt. Dabei betrug der Druckanstieg, der mit dem 10 Torr Baratron ermittelt wurde, ca. 0.1 Torr. Anschließend wurde der Kolben durch das fast geschlossene Ventil^{*)} bis zum Außendruck mit Argon befüllt. Anfangs- und Enddruck konnte man hierbei mit dem 1000 Torr Baratron messen. Während der einstündigen Durchmischungsphase wurde das Stoßrohr auf $2 \cdot 10^{-4}$ mbar evakuiert. Danach wurden die Ventile zu den Pumpen geschlossen, der Anfangswert des 1000 Torr Absolut- und des 1000 Torr Differenzdruckmessers notiert und das Kugelventil zwischen Rohr und Tank geschlossen.

Das Stoßrohr wurde mit der Substanz/Argon-Mischung, der Tank gleichzeitig mit reinem Argon befüllt. Die Druckdifferenz konnte man mittels des MKS-Differenzdruckmessers verfolgen und über ein Feindosierventil ausgleichen. Nun wurden beide Rohrventile und die Sicherheitsventile zum Mischsystem und zum Differenzdruckmesser geschlossen. Während man über ein Magnetventil (Fa. Herion 3/2 Wege) das Treibgas in den Hochdruckteil einließ, wurden beide Kugelventile geöffnet und unmittelbar nach dem Bersten der Membran wieder geschlossen. Anschließend konnte man den Druckverlauf auf dem x-t Schreiber aufzeichnen und die GC-Probe aus dem Analysenraum entnehmen. Währenddessen wurde der Tank erneut evakuiert, um den End-

^{*)} Auf diese Weise sollte bereits eine Vordurchmischung erreicht werden.

druck im Stoßrohr p_7 mit Hilfe des Differenzdruckmessers bestimmen zu können.

Zur Reinigung des Rohres und zum Einspannen der Membran kann der Hochdruckteil gegenüber dem Niederdruckteil seitlich verschoben werden. Die erneute Evakuierung des Stoßrohres nimmt durchschnittlich 1- 1.5 Stunden in Anspruch.

3.3.3.2 Thermolyse von Cycloheptatrien (1. Testkinetik)

Die zur Überprüfung des 'single pulse' Stoßrohres ausgewählten Testsysteme sollten einfache unimolekulare Reaktionen sein, die in der Literatur gut dokumentiert sind. Außerdem sollten sie im Hinblick auf spätere Verwendung in komparativen Studien Aktivierungsenergien in einem Bereich von 43- 55 Kcal/mol aufweisen. Daher wurde als erstes die bereits gut untersuchte Cycloheptatrien-Toluol Isomerisierung^{34a-d)} gewählt.

Die Analyse erfolgte auf einer 49m-Glaskapillarsäule (Xylenylphosphat, 3ml/min, Strömungsteilung 1:30). Die Bedingungen der gaschromatographischen Analyse, eventuell zu berücksichtigende GC-Faktoren und das verwendete Auswertungsverfahren sind zusammen mit einem repräsentativen Chromatogramm im "Experimentellen Teil" *) dokumentiert.

In Tab. 3 sind die Meßdaten der einzelnen Versuche aufgeführt, die mit Hilfe der Berechnungs- und Korrekturmethode aus Kap. 2 in die Daten der Tab. 4 überführt wurden:

*) Vgl. Kap. 10, S. 182

Tab. 3: Experimentelle Daten der Cycloheptatrien-Toluol Isomerisierung

Nr.	T_1/K	p_1/Torr	p_7/Torr	$t_m/\mu\text{sek}$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}/\text{Torr}/\mu\text{sek}$	$V_i/\text{m}/\text{sek}$	$V_R/\text{m}/\text{sek}$	$A/A_0^*)$	%Reaktand in Argon
1	294.7	260.8	483.6	1207	-1.829	656.85	397.36	.1372	.11
2	297.9	263.4	484.9	1231	-1.891	659.17	391.08	.1299	.18
3	295.2	272.7	498.4	1166	-1.793	655.24	395.68	.2028	.11
4	295.0	262.8	484.6	1188	-1.841	658.94	387.11	.1434	.10
5	295.0	267.9	489.9	1236	-1.802	649.20	393.78	.2948	.10
6	294.6	271.8	494.9	1169	-1.791	649.10	392.69	.2707	.11
7	297.6	283.7	506.2	1205	-1.899	648.07	393.78	.3117	.18
8	298.1	291.1	518.0	1176	-1.952	647.42	391.42	.3116	.18
9	295.8	286.6	507.3	1118	-1.705	642.24	392.50	.4526	.11
10	295.2	284.8	505.1	1152	-1.729	640.39	393.21	.4722	.11
11	295.0	279.4	504.1	1183	-1.711	640.29	392.33	.4602	.10
12	295.1	282.0	504.8	1188	-1.843	640.33	390.71	.4175	.11
13	295.8	289.8	511.9	1094	-1.727	636.70	396.51	.5376	.11
14	295.2	291.9	514.2	1166	-1.700	638.89	389.95	.5662	.11
15	298.5	309.8	532.0	1157	-1.817	637.44	390.70	.5701	.19
16	295.2	294.8	516.9	1123	-1.712	637.03	387.53	.6097	.11
17	299.0	307.3	532.9	1104	-1.776	635.70	389.19	.5891	.19

18	294.9	299.9	523.0	1126	-1.731	634.49	390.31	.6126	.11
19	295.0	298.0	521.1	1116	-1.710	633.16	389.67	.6518	.11
20	295.2	302.8	529.2	1116	-1.869	631.87	391.48	.6741	.11
21	295.8	308.1	528.4	1109	-1.869	630.72	390.82	.7065	.11
22	295.9	295.2	515.8	1044	-1.585	630.77	390.70	.6953	.11
23	294.9	315.3	542.3	1140	-1.892	627.15	391.24	.7124	.11
24	295.8	310.5	533.7	1118	-1.733	627.92	389.70	.7599	.11
25	294.7	315.8	541.3	1140	-1.783	626.91	387.11	.7608	.11
26	295.1	324.9	553.0	1104	-1.688	623.75	386.49	.8409	.11
27	294.9	309.2	534.6	1056	-1.688	619.42	388.45	.8084	.11
28	298.9	330.9	556.5	1109	-1.781	620.58	383.73	.8526	.19
29	295.0	334.4	558.3	1094	-1.707	615.17	387.12	.8953	.10
30	294.7	330.8	552.3	1123	-1.673	616.36	384.51	.8978	.11
31	295.2	326.3	549.6	1109	-1.654	615.97	383.28	.8943	.11
32	294.7	342.3	564.9	1032	-1.769	614.53	384.82	.9085	.11
33	294.7	335.9	560.7	1128	-1.656	614.35	384.41	.9185	.11
34	295.1	329.4	553.6	1109	-1.710	615.09	382.23	.9079	.11
35	298.7	335.5	560.2	1092	-1.674	614.61	380.53	.8967	.19
36	298.3	344.7	567.8	1140	-1.752	611.89	381.32	.9311	.19
37	296.1	338.6	562.8	1061	-1.702	613.53	377.62	.9169	.18

38	295.0	353.9	580.1	1044	-1.721	608.93	379.45	.9399	.11
39	295.8	353.0	577.3	1121	-1.762	607.63	380.06	.9474	.11
40	298.3	367.3	592.9	1116	-1.767	604.39	382.87	.9583	.19
41	295.0	340.9	566.8	1099	-1.728	604.99	381.36	.9388	.11
42	297.1	376.0	603.5	1008	-1.873	601.96	379.65	.9663	.18
43	298.4	385.8	613.4	1068	-1.849	601.07	372.87	.9742	.19
44	294.8	377.7	602.8	1051	-1.784	596.93	377.14	.9823	.11
45	295.8	370.3	593.7	1087	-1.794	594.48	377.54	.9788	.11
46	298.2	395.1	619.8	1020	-1.820	593.33	374.89	.9843	.19
47	298.3	404.9	635.0	1080	-1.775	591.04	373.33	.9888	.19
48	297.0	423.6	653.7	1066	-1.826	583.18	372.09	.9939	.18
49	297.3	432.5	651.0	1104	-1.866	578.41	369.41	.9965	.18
50	296.9	427.2	656.5	1141	-1.780	579.08	368.36	.9953	.18

*) A/A_0 = Verhältnis der Cycloheptatrien-Konzentrationen
am Ende und am Anfang der Thermolyse (aus der GC-Analyse)

Tab. 4: Berechnete Daten der Cycloheptatrien-Toluol Isomerisierung

Nr.	$t_c / \mu\text{sek}$	$f_{cw}^{(*)}$	$T_5(\text{ideal})$	$T_{5I}(\text{real})$	$T_{5R}(\text{real})$	$T_{5\text{kin}}/K$	$T_{5I} - T_{5\text{kin}}$	$T_{5R} - T_{5\text{kin}}$	$\ln k_{\text{corr}}$
1	1360	.837	1063	1062	1050	1048	14	2	7.287
2	1390	.845	1071	1069	1046	1049	20	-3	7.126
3	1320	.825	1058	1057	1043	1040	17	3	6.905
4	1350	.833	1069	1068	1039	1047	21	-8	6.712
5	1390	.843	1041	1040	1027	1028	12	-1	7.095
6	1330	.832	1040	1040	1025	1032	8	-7	6.607
7	1360	.844	1038	1037	1024	1027	10	-3	6.663
8	1340	.842	1037	1036	1019	1028	8	-9	6.598
9	1280	.819	1021	1020	1009	1013	7	-4	6.231
10	1310	.828	1016	1015	1006	1011	4	-5	6.163
11	1340	.833	1015	1015	1004	1012	3	-8	6.178
12	1350	.843	1015	1015	1002	1017	-2	-15	6.303
13	1250	.823	1005	1005	1002	1005	0	-3	6.012
14	1330	.826	1011	1011	998	1000	11	-2	5.867
15	1320	.832	1009	1007	995	1000	7	-5	5.868
16	1280	.822	1006	1005	990	995	10	-5	5.805
17	1270	.826	1004	1003	989	999	4	-10	5.846

18	1290	.824	999	998	988	995	3	-7	5.750
19	1230	.824	995	995	984	991	4	-7	5.621
20	1280	.835	992	991	984	988	3	-4	5.552
21	1270	.834	989	988	980	984	4	-4	5.426
22	1200	.807	989	988	980	986	2	-6	5.497
23	1300	.839	979	978	973	982	-4	-9	5.388
24	1280	.826	981	980	973	975	5	-2	5.177
25	1300	.831	978	977	967	974	3	-7	5.160
26	1270	.818	969	968	958	958	10	0	4.763
27	1210	.824	957	956	952	968	-12	-16	4.975
28	1270	.833	962	961	948	956	5	-8	4.647
29	1260	.824	946	945	941	944	1	-3	4.278
30	1290	.825	949	948	940	942	6	-2	4.236
31	1270	.824	948	947	937	944	3	-7	4.284
32	1200	.818	944	943	936	940	3	-4	4.179
33	1290	.824	943	943	935	934	9	1	3.992
34	1270	.829	945	945	933	939	6	-6	4.146
35	1250	.827	945	944	930	944	0	-14	4.273
36	1300	.838	938	937	925	913	24	12	3.823
37	1230	.823	942	940	924	937	3	-13	4.049

38	1210	.818	929	928	916	925	3	-9	3.735
39	1290	.834	925	925	914	920	5	-6	3.557
40	1280	.836	918	917	911	929	-12	-18	3.326
41	1260	.836	918	917	910	926	-9	-16	3.734
42	1180	.829	911	910	901	909	1	-8	3.184
43	1240	.834	909	908	890	899	9	-9	2.871
44	1220	.829	897	896	887	887	9	0	2.496
45	1250	.841	890	890	882	893	-3	-11	2.666
46	1190	.831	888	887	876	885	2	-9	2.404
47	1250	.834	882	881	869	874	7	-5	2.023
48	1230	.839	861	860	851	857	3	-6	1.426
49	1280	.849	849	848	837	841	7	-4	.849
50	1220	.837	851	850	837	850	0	-13	1.178

$\sum = 338$ $\sum = 339$

$$*) f_{cw} = \frac{k_{\text{kor}}}{k_{\text{exp}}}$$

Spalte 2 und 3: Die korrigierte 'dwell time' t_c wurde durch Anwendung von Gl. 34 (S. 25) und f_{cw} , der aus der Reaktion in der Abkühlwelle resultierende Korrekturfaktor, aus der Gl. 35 (S. 26) ermittelt.

Spalte 4: Die Temperatur $T_5(\text{ideal})$ ergibt sich aus Gl. 13 (S. 12).

Spalte 5 und 6: Die Temperaturen T_{5I} und T_{5R} wurden nach der von Parrott geschilderten Methode (vgl. Kap. 2.4.2, S. 18 und Kap. 2.4.3, S. 19) gewonnen. Die zusätzlich durchgeführten Berechnungen nach Tschuikow-Roux (vgl. Kap. 2.4.4, S. 19) lieferten für die einzig relevanten Methoden I und III identische Werte. Sie sind hier nicht separat aufgeführt.

Die Temperaturen $T_5(\text{ideal})$ und $T_{5I}(\text{real})$ in Spalte 4 und 5 verdeutlichen den geringen Einfluß der Substanzbeimengung auf die Idealität des Inertgases. Daher ist auch der Einfluß der Reaktionsenthalpie gering, der nach Gl. 32 (S. 20) und der Methode von Dorko ($Z = 2/3$) bei der Berechnung berücksichtigt wurde. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von Edukt und Produkt sowie deren Bildungsenthalpien wurden der von Stull, Westrum und Sinke³⁵⁾ zusammengestellten Datensammlung entnommen. Die daraus berechnete Korrektur beträgt nicht mehr als 0.2 Grad.

Spalte 7: Die Temperatur T_{5kin} wurde aus dem erzielten Umsatz mittels der von Chesick und Klump^{34a)} im statischen System erhaltenen Aktivierungsparameter ($\log A = 13.54$, $E_a = 213.9 \text{ kJ/mol}$) durch Umformung der Arrhenius-Gleichung evaluiert.

$$T_{5kin} = \frac{E_a}{R \ln(A/k)}$$

Gl. 36

Da diese Daten in einem Temperaturbereich von 636- 681°K ermittelt wurden, muß die T-Abhängigkeit des A-Faktors bei der Berechnung berücksichtigt werden, die in 1. Näherung durch den ekT/h -Term der Geschwindigkeitskonstante in der Theorie des Übergangszustandes ausgedrückt werden kann. Aufgrund der Linearität dieser Abhängigkeit kann man die Änderung des A-Faktors folgendermaßen berechnen:¹⁴⁾

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{Gl. 37}$$

Spalte 8 und 9: Ein Vergleich von $T_{5\text{kin}}$ und $T_{5\text{I}}$ bzw. $T_{5\text{R}}$ ermöglicht eine Beurteilung des jeweils gewählten Berechnungsverfahrens. Hier beträgt die mittlere Abweichung in beiden Fällen ca. 7 Grad, was bei einer mittleren Temperatur von 950°K ca. 0.7% entspricht.

Die Reaktion von Cycloheptatrien zu Toluol verlief in einem Temperaturbereich von 848- 1069°K einheitlich, und die Auftragung $1/T_{5\text{R}}$ gegen $\ln k_{\text{kor}}$ (vgl. Abb. 15) ergab für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten: *)

$$\begin{aligned} k &= 10^{13.8 \pm 0.1} \exp((-51.2 \pm 0.6) \text{kcal/mol}) / RT \text{ s}^{-1} \\ &= 10^{13.8 \pm 0.1} \exp(-(214.9 \pm 2.5) \text{kJ/mol}) / RT \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Die Arrhenius-Auftragung $1/T_{5\text{I}}$ gegen $\ln k_{\text{kor}}$ führt zu Aktivierungsparametern mit nur sehr geringfügigen Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen.

*) Hier und in allen folgenden Messungen bezieht sich die Fehlerangabe auf die einfache Standardabweichung einer linearen Regressionsanalyse.

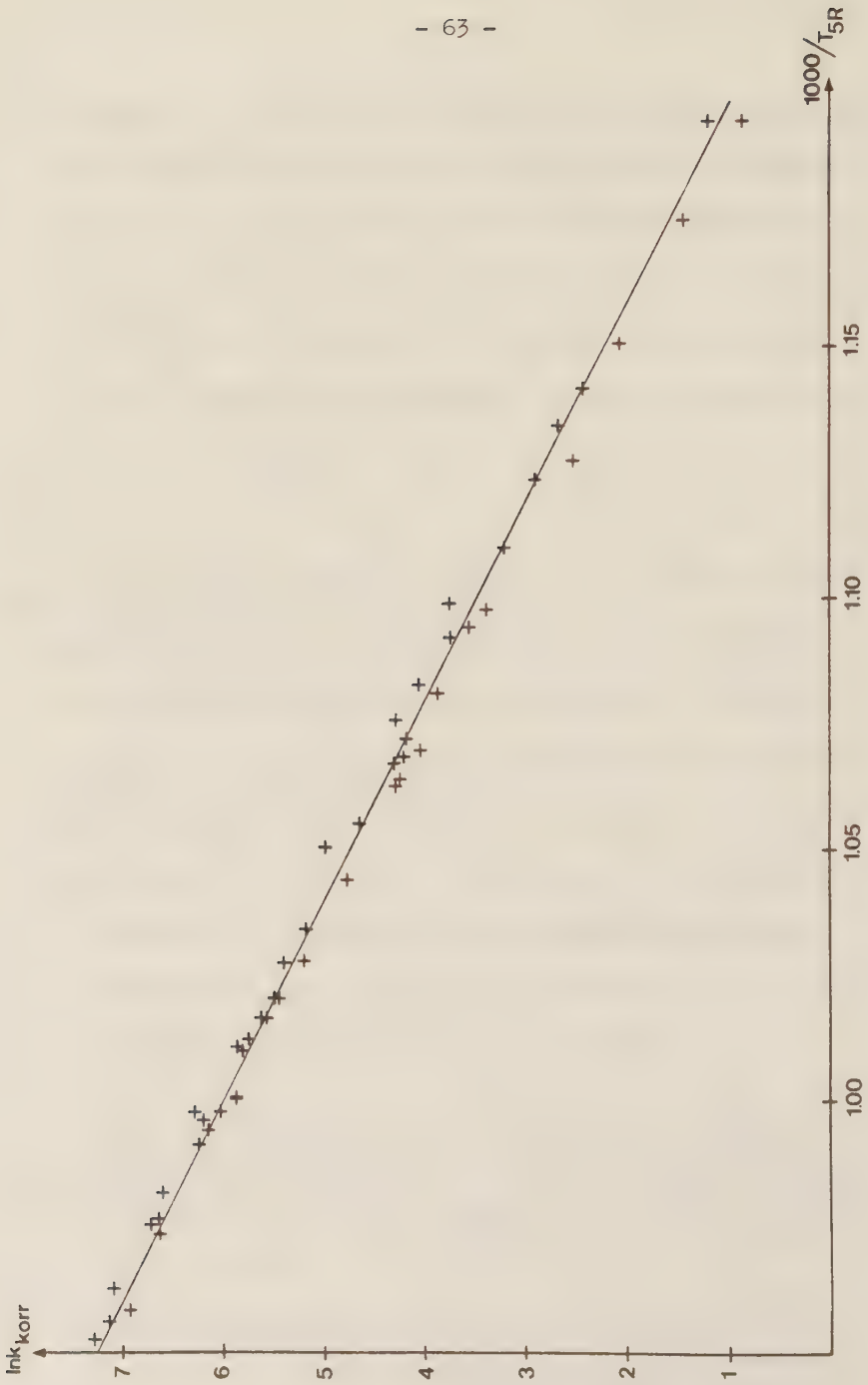


Abb. 15: Arrhenius-Diagramm der Cycloheptatrien-Toluol Isomerisierung

A-Faktor und Aktivierungsenergie zeigen eine gute Übereinstimmung mit den übrigen in Tab. 5 zusammengefaßten Literaturwerten.

Tab. 5: A-Faktoren und Aktivierungsenergien der Cycloheptatrien-Toluol Isomerisierung

logA	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ kcal mol^{-1}	T-Bereich/K	System	Lit.
13.54	213.9 ± 3.3 51.1 ± 0.8	636- 681	statisch	34a
13.9 ± 0.3	218.1 ± 3.3 52.1 ± 0.8	617- 704	stirred flow	34b
13.6 ± 0.3	214.0 ± 10 51.1 ± 2.4	990- 1250	Stoßrohr	34c
13.6 ± 0.1	217.7 ± 2.1 52.0 ± 0.5	800- 1130	VLPP	34c
13.5 ± 0.2	209.0 ± 6 50.0 ± 1.4	900- 1300	Stoßrohr	34d
13.8 ± 0.1	214.9 ± 2.5 51.2 ± 0.6	848- 1069	Stoßrohr	diese Arbeit

3.3.3.3 Thermolyse von trans-1,3,5-Hexatrien (2. Testkinetik)

Für den unteren Bereich der Aktivierungsenergie wurde die Umlagerung des trans-1,3,5-Hexatriens zum 1,3-Cyclohexadien gewählt^{36a,b)32)}.

Die Analyse erfolgte auf einer 70m Glaskapillarsäule (Squalan, 3ml/min, Strömungsteilung 1:30).

Die Meßdaten sind in Tab. 6 und die daraus berechneten Daten in Tab. 7 zusammengefaßt. Die Temperatur $T_{5\text{kin}}$ wurde

Tab. 6: Experimentelle Daten der trans-1,3,5-Hexatrien - 1,3-Cyclohexadien Isomerisierung

Nr.	T ₁ /K	p ₁ /Torr	p ₂ /Torr	t _m /μsek	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$ /Torr/μsek	V ₁ /m/sek	V _R /m/sek	A/A ₀ ^{*)}	%Reaktand in Argon
1	289.1	338.6	572.8	1140	-1.834	618.63	386.79	.2638	.07
2	292.5	339.7	573.4	1109	-1.811	617.66	381.88	.2466	.14
3	294.3	344.5	574.6	1135	-1.812	614.03	385.31	.3262	.06
4	293.9	352.7	585.1	1068	-1.764	613.68	382.25	.3432	.07
5	289.0	348.1	580.9	1116	-1.844	612.60	383.46	.3751	.06
6	291.8	354.4	585.0	1147	-1.842	611.88	381.67	.4380	.06
7	294.6	352.1	583.5	1157	-1.733	610.60	382.23	.4598	.06
8	290.0	353.4	584.2	1080	-1.784	612.03	379.24	.4612	.06
9	291.9	367.7	600.7	1063	-1.813	607.70	381.32	.5037	.06
10	292.5	361.1	589.6	1135	-1.866	607.60	380.29	.5003	.06
11	293.2	371.0	602.6	1109	-1.852	604.61	380.62	.5551	.06
12	291.3	360.9	591.7	1104	-1.862	607.40	375.51	.5554	.06
13	292.1	363.0	595.5	1097	-1.805	603.80	380.54	.5649	.06
14	290.0	382.0	620.1	1109	-1.905	602.61	378.44	.6119	.06
15	291.8	370.4	603.5	1092	-1.770	599.63	379.85	.6537	.06
16	293.2	398.2	634.2	1128	-1.957	599.66	379.24	.7152	.07
17	291.7	381.7	618.4	1099	-1.813	598.97	378.89	.6778	.06

18	294.0	365.0	593.5	1128	-1.807	599.99	376.77	.6381	.06
19	293.8	381.0	608.6	1085	-1.876	597.82	376.53	.7229	.06
20	292.4	392.8	625.9	1104	-1.895	593.68	378.11	.7671	.06
21	290.7	367.8	599.4	1123	-1.688	594.10	376.83	.7747	.06
22	292.9	392.8	619.5	1020	-1.734	593.03	375.74	.7894	.06
23	289.1	390.1	629.8	1080	-1.823	592.39	375.66	.7804	.06
24	292.4	353.5	575.4	1087	-1.834	592.06	375.30	.8013	.14
25	291.9	400.0	636.1	1123	-1.986	593.09	372.95	.7959	.06
26	291.4	421.4	660.7	1135	-1.942	587.44	376.01	.8627	.06
27	292.9	410.5	643.9	979	-1.735	588.01	373.46	.8403	.06
28	289.6	410.0	647.3	1087	-1.885	588.44	370.88	.8660	.07
29	392.1	408.1	641.4	1042	-1.757	586.64	370.40	.8683	.06
30	293.3	440.0	671.7	1061	-1.896	582.02	371.70	.9124	.06
31	290.8	429.6	666.1	1104	-1.883	578.96	370.51	.9315	.06
32	290.1	449.0	682.9	1070	-1.885	573.65	375.27	.9455	.07
33	292.0	432.9	669.6	1025	-1.783	575.32	369.38	.9379	.06
34	290.2	455.3	685.0	1070	-1.885	574.08	370.64	.9595	.06
35	292.1	463.8	696.7	1068	-1.795	568.03	370.26	.9734	.06
36	292.8	471.5	700.6	1015	-1.781	569.09	368.90	.9697	.06
37	289.9	440.8	680.0	1092	-1.843	568.76	368.33	.9636	.06

38	294.1	470.7	703.6	1061	-1.774	569.46	367.47	.9668	.07
39	292.0	467.7	701.9	1044	-1.834	568.09	367.88	.9682	.06
40	293.6	452.2	686.4	986	-1.656	567.48	367.20	.9650	.07

*) A/A_0 = Verhältnis der trans-1,3,5-Hexatrien - Konzentrationen
am Ende und am Anfang der Thermolyse (aus der GC-Analyse)

Tab. 7: Berechnete Daten der trans-1,3,5-Hexatrien - 1,3-Cyclohexadien Isomerisierung

Nr.	$t_c / \mu\text{sek}$	$f_{cw}^{(*)}$	$T_5(\text{ideal})$	$T_{5I}(\text{real})$	$T_{5R}(\text{real})$	T_{5kin}/K	$T_{5I} - T_{5kin}$	$T_{5R} - T_{5kin}$	$\ln k_{\text{corr}}$
1	1310	.812	953	953	948	927	26	21	6.719
2	1270	.809	952	950	939	930	20	9	6.793
3	1300	.817	942	942	936	921	21	15	6.558
4	1230	.800	941	941	932	921	20	11	6.543
5	1280	.813	936	937	930	917	20	13	6.431
6	1320	.817	936	935	926	910	25	16	6.240
7	1320	.814	933	933	924	908	25	16	6.173
8	1250	.802	935	935	923	909	26	14	6.207
9	1230	.803	924	924	916	905	19	11	6.099
10	1300	.821	924	924	915	905	19	10	6.077
11	1280	.816	916	916	909	899	17	10	5.933
12	1270	.816	923	923	908	899	24	9	5.932
13	1260	.814	914	914	907	899	15	8	5.909
14	1280	.816	910	910	901	893	17	8	5.746
15	1260	.812	903	902	897	889	13	8	5.614
16	1300	.822	903	903	896	880	23	16	5.357
17	1270	.813	901	901	894	886	15	8	5.519

18	1290	.824	904	904	893	890	14	3	5.657
19	1250	.820	899	898	888	881	17	7	5.357
20	1270	.823	887	887	882	874	13	8	5.142
21	1290	.817	888	887	881	872	15	9	5.085
22	1190	.799	886	885	877	871	14	6	5.067
23	1250	.814	883	882	876	872	10	4	5.088
24	1250	.833	883	882	874	869	13	5	4.995
25	1290	.830	885	885	873	869	16	4	4.986
26	1310	.828	870	870	865	855	15	10	4.538
27	1150	.792	872	872	863	862	10	1	4.787
28	1260	.818	872	872	861	854	18	7	4.537
29	1210	.806	868	868	856	855	13	1	4.545
30	1230	.816	857	857	848	841	16	7	4.106
31	1270	.826	848	848	840	833	15	7	3.830
32	1240	.822	834	834	835	827	7	8	3.614
33	1190	.812	839	839	831	832	7	-1	3.775
34	1250	.819	835	835	830	818	17	12	3.303
35	1240	.819	821	820	817	807	13	10	2.882
36	1190	.806	823	823	817	811	12	6	3.041
37	1260	.830	822	822	816	815	7	1	3.100

38	1230	.813	825	825	816	813	12	3	3.101
39	1220	.817	821	821	814	812	9	2	3.077
40	1150	.800	820	820	812	816	4	-4	3.208

$\sum = 632$ $\sum = 329$

*) $f_{cw} = \frac{k_{korrr}}{k_{exp}}$

aus den von Grimme, Schumachers, Roth und Breuckmann³²⁾ bestimmten Arrhenius-Parametern ($\log A = 13.44$, $E_a = 45.53 \text{ kcal/mol}$) berechnet. In diesem Fall erhält man für T_{5I} eine mittlere Abweichung von 16 Grad (entsprechend 1.8%), während T_{5R} Abweichungen von 9 Grad (entsprechend 1.0%) aufweist.

Auffallend ist die Tendenz dieser Abweichungen, die ähnlich bei der Thermolyse des Cycloheptatriens - wenn auch nicht so gravierend - festzustellen sind. Dies deutet möglicherweise auf einen systematischen Fehler der 'absoluten' Bestimmungsmethode, der sich aber angesichts der komplexen Zusammenhänge nur schwer lokalisieren läßt. Ebenso denkbar ist aber auch, daß die Abweichung ihre Ursache in dem verwendeten Testkriterium hat; denn dieses ist abhängig von den Aktivierungsparametern, die für die Berechnung von T_{5kin} benutzt wurden *). Die im Falle des trans-1,3,5-Hexatriens zugrundegelegten Aktivierungsparameter resultieren jedoch aus sehr sorgfältig durchgeführten Messungen und sollten daher zuverlässiger sein als die übrigen Literaturwerte, bei denen die Autoren selbst auf experimentelle Probleme hinweisen. Da es sich bei den hier diskutierten Abweichungen nicht um eine rein statistische Schwankungsbreite handelt, ist eine Abschätzung der Fehlerspanne in bezug auf die Aktivierungsenergie nicht sinnvoll. Aufschluß darüber sollte vielmehr der direkte Vergleich mit den Literaturwerten geben.

*) Tatsächlich wurde bei der Verwendung der Parameter von Doering und Beasley^{36a)} eine gute Übereinstimmung von T_{5I} und T_{5kin} beobachtet.

Die Thermolyse von trans-1,3,5-Hexatrien verlief in dem Temperaturbereich von 820- 953°K einheitlich zum 1,3-Cyclohexadien. Oberhalb dieses Bereichs konnte bei der Thermolyse von 1,3-Cyclohexadien die Bildung eines weiteren Produktes beobachtet werden, das jedoch nicht näher identifiziert wurde. Aus der Auftragung $\ln k_{\text{korr}}$ gegen $1/T_{5R}$ (vgl. Abb. 16) konnte folgende Arrhenius-Gleichung erhalten werden:

$$\begin{aligned} k &= 10^{13.2 \pm 0.2} \exp((- (44.1 \pm 0.7) \text{kcal/mol}) / RT) \text{ s}^{-1} \\ &= 10^{13.2 \pm 0.2} \exp((- (184.5 \pm 2.9) \text{kJ/mol}) / RT) \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Wie bei der vorangegangenen Thermolyse liegen auch hierbei die Aktivierungsparameter der Arrhenius-Auftragung $1/T_{5I}$ gegen $\ln k_{\text{korr}}$ innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen.

Die obigen Testkriterien lassen erkennen, daß die 'absolute' Temperaturmessung mittlere Abweichungen bis zu 10 Grad bedingt, was bei einer mittleren Temperatur $T_m = 1000^\circ\text{K}$ einer Abweichung von 1% entspricht. Ein Vergleich mit den in Tab. 9 aufgeführten Literaturdaten zeigt, daß hieraus ein mittlerer Fehler in E_a von ca. 0.8 kcal/mol resultiert.

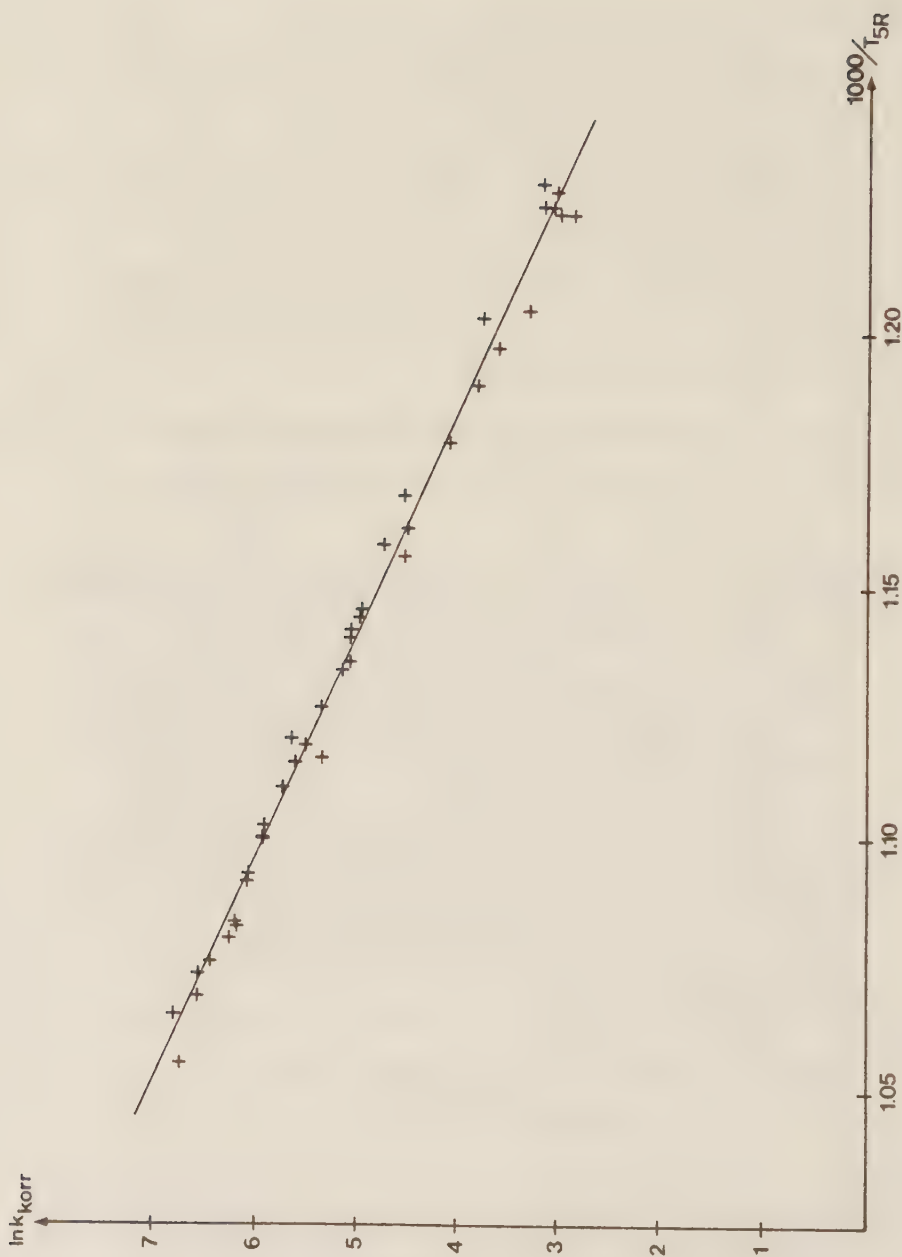


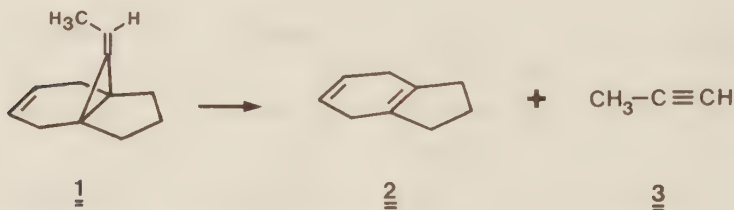
Abb. 16: Arrhenius-Diagramm der $\ln k_{\text{korr}}$ der $\text{trans-1,3,5-Hexatrien}$ - 1,3-Cyclohexadien Isomerisierung

Tab. 9: A-Faktoren und Aktivierungsenergien der trans-
1,3,5-Hexatrien - 1,3-Cyclohexadien Isomerisierung

logA	E_a /kJ mol ⁻¹ kcal mol ⁻¹	T-Bereich/K	System	Lit.
12.9 [±] 0.5	185.4 [±] 5.0 44.3 [±] 1.2	533- 573	statisch	36a
12.65 [±] 0.2	181.3 [±] 2.0 43.33 [±] 0.5	588- 640	statisch	36b
13.44 [±] 0.1	190.5 [±] 0.9 45.53 [±] 0.2	556- 606	statisch	32
13.2 [±] 0.2	184.5 [±] 2.9 44.1 [±] 0.7	820- 953	Stoßrohr	diese Arbeit

4. Thermolyse des Methylencyclopropans

Frey^{37a,b)} sowie Meier³⁸⁾ haben gezeigt, daß substituierte Methylencyclopropane unter Bildung eines Ethylen- und eines Acetylenfragmentes zerfallen.



Eine naheliegende Erklärung für diese Reaktion ist die intermediäre Bildung eines Alkyliden-Carbens (4), das durch 1,2-Wasserstoffverschiebung in (3) übergeht. Für diese Wasserstoffverschiebung lassen quantenmechanische Rechnungen von Pople und Schleyer³⁹⁾ eine extrem niedrige Aktivierungsenergie ($E_a < 1$ kcal/mol) erwarten.



Wenn diese Reaktionsfolge tatsächlich zutrifft, bietet sie die Möglichkeit, aus der Zerfallskinetik die bis heute unbekannte Bildungsenthalpie der Alkyliden-Carbene abzuschätzen.

Unter diesem Aspekt wurde die Fragmentierung des Grundkörpers, des Methylencyclopropans (5), mit der in Kap. 3 beschriebenen Methode untersucht.



4.1 Durchführung der Thermolyse

Aufgrund ihres niedrigen Siedepunktes wurde die Substanz nicht in den Mischkolben eingespritzt, sondern über die bereits erwähnte 2. Gaszuleitung (vgl. Abb. 9, S. 36f) aus einem 10ml Kolben mit Young-Hahn eingelassen. Um den meßbaren Temperaturbereich zu erweitern, wurde die normale Treiberlänge von 1.88m auf 2.08m bei niedrigen Temperaturen und auf 1.38m bzw. 1.58m bei hohen Temperaturen eingestellt.

Die Analyse erfolgte auf einer 50m Stahlkapillarsäule (n-Butylphosphat, 3ml/min, Strömungsteilung 1:30) bei 0°C.

Die experimentellen Daten sind in Tab. 10, die berechneten Daten in Tab. 11 aufgeführt. Da zum Zeitpunkt der Messungen aus Kap. 4 und dem nachfolgenden Kap. 5 ein viertes Zeitmeßgerät noch nicht zur Verfügung stand, konnte nur T_{5I} bestimmt werden. Wie aber bereits in Kap. 3.3.3.2, S. 54 und Kap. 3.3.3.3, S. 64 gezeigt wurde, liegen die Abweichungen gegenüber T_{5R} bei der Evaluierung der Aktivierungsparameter innerhalb der dort angegebenen Fehlergrenzen.

In dem Temperaturbereich von 957- 1173°K wurden fünf Produkte gebildet, deren Identifizierung gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischem Material durchgeführt wurde. Neben Acetylen (6) und Ethylen (7) wurden noch 1,3-Butadien (8), 1,2-Butadien (9) und 2-Butin (10) nachgewiesen. Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten - bezogen auf die Abnahme von Methylencyclopropan - ergibt sich folgende Arrhenius-Beziehung:

Tab. 10: Experimentelle Daten der Thermolyse von Methylencyclopropan (5)

Nr.	T_g/K	p_1/Torr	p_2/Torr	$t_m/\mu\text{sek}$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}/\text{Torr}/\mu\text{sek}$	$V_i/\text{ml}/\text{sek}$	%Reaktand in Argon	A/A_0 *)	X_{H_2}/cm **)
1	295.0	220.0	380.6	565	-1.883	694.44	.13	.4456	138
2	294.2	238.1	467.6	1396	-2.095	693.12	.15	.2639	188
3	293.8	235.4	396.8	570	-1.973	683.77	.12	.7335	138
4	295.2	239.2	402.0	529	-1.988	683.11	.12	.7233	158
5	294.4	242.0	432.5	842	-1.752	682.09	.13	.6766	158
6	294.2	248.2	440.3	842	-1.826	680.83	.14	.6566	158
7	294.9	245.0	405.6	505	-1.839	673.86	.12	.8472	138
8	294.2	249.6	435.6	818	-1.891	673.71	.13	.7671	158
9	294.0	253.3	440.6	842	-1.872	672.11	.13	.8193	158
10	294.1	250.1	438.5	842	-1.802	670.39	.14	.8333	158
11	294.2	257.4	449.5	811	-1.769	669.19	.14	.8434	158
12	293.8	267.5	450.0	830	-1.858	667.52	.14	.8627	158
13	293.2	271.6	503.4	1340	-1.958	666.39	.15	.7938	188
14	294.0	264.0	456.1	806	-1.785	665.85	.13	.8847	158
15	293.7	262.3	452.0	794	-1.824	665.43	.14	.8896	158
16	294.0	311.4	569.7	1361	-2.060	660.12	.15	.8786	188
17	293.5	278.2	476.9	818	-1.967	658.25	.17	.9294	158

18	293.4	290.0	526.0	1299	-1.662	655.53	.13	.9151	188
19	293.1	299.0	534.5	1294	-1.936	653.66	.13	.9278	188
20	292.7	300.1	518.6	1275	-1.566	650.69	.13	.9422	188
21	293.0	300.3	534.1	1251	-1.802	648.03	.13	.9534	188
22	293.7	305.9	538.1	1251	-1.814	642.65	.14	.9684	188
23	293.2	289.6	526.9	1282	-1.726	642.53	.13	.9683	188
24	292.8	311.3	547.1	1251	-1.814	642.02	.13	.9727	188
25	293.7	308.5	567.9	1600	-1.780	640.16	.13	.9697	208
26	295.9	320.2	555.1	1287	-1.866	639.70	.14	.9785	208
27	293.2	302.9	537.6	1215	-1.699	639.38	.13	.9753	188
28	292.7	307.1	541.5	1239	-1.764	639.39	.13	.9744	188
29	293.6	305.3	533.6	1215	-1.699	637.05	.13	.9809	188
30	293.9	312.4	543.0	1227	-1.648	633.61	.15	.9869	188
31	294.8	339.6	605.5	1619	-2.005	630.70	.13	.9864	208
32	293.7	315.5	610.1	1564	-1.831	629.61	.13	.9885	208
33	294.3	335.7	600.2	1552	-1.710	629.09	.13	.9883	208
34	294.5	340.1	599.3	1564	-1.797	626.34	.13	.9920	208
35	292.3	307.6	537.6	1251	-1.649	626.39	.13	.9919	188
36	294.0	350.5	620.1	1516	-1.707	625.86	.17	.9927	208
37	294.4	356.4	611.7	1564	-1.881	625.55	.13	.9911	208

38	294.2	337.7	568.1	1208	-1.767	621.45	.15	.9959	188
39	294.3	337.1	597.9	1576	-1.857	619.53	.13	.9949	208

*) A/A_0 = Verhältnis der Methylencyclopropan-Konzentrationen
am Ende und zu Beginn der Thermolyse (aus der GC-Analyse)

**) χ_4 = Länge des Treiberteils

Tab. 11: Berechnete Daten der Thermolyse von Methylencyclopropan (2^{*})

Nr.	t _c /μsek	f _{cw}	T _{5L} /K	lnk _{korr} ^{**)}	$\ln k_1 = \ln \left(\frac{[\underline{g}] + [\underline{Z}]}{\sum [\text{Produkte}]} \right) \frac{k_{\text{korr}}}{\text{Produkte}}$	$\ln k_2 = \ln \left(\frac{[\underline{g}]}{\sum [\text{Produkte}]} \right) \frac{k_{\text{korr}}}{\text{Produkte}}$	$\ln k_3 = \ln \left(\frac{[\underline{g}] + [\underline{O}]}{\sum [\text{Produkte}]} \right) \frac{k_{\text{korr}}}{\text{Produkte}}$
1	740	.715	1173	6.656	5.773	5.213	5.607
2	1550	.865	1169	6.612	5.772	5.204	5.483
3	750	.727	1141	5.707	4.781	4.244	4.719
4	710	.712	1139	5.781	4.860	4.319	4.787
5	1010	.775	1136	5.698	4.788	4.246	4.686
6	1010	.779	1132	5.779	4.867	4.302	4.785
7	690	.695	1112	5.121	4.166	3.668	4.157
8	990	.788	1111	5.349	4.444	3.846	4.363
9	1010	.790	1106	5.048	4.110	3.562	4.087
10	1010	.788	1101	4.951	4.011	3.488	3.977
11	980	.775	1093	4.899	3.962	3.440	3.920
12	1010	.783	1093	4.740	3.814	3.280	3.751
13	1500	.859	1089	4.882	3.947	3.412	3.908
14	980	.775	1088	4.577	3.637	3.135	3.590
15	970	.778	1086	4.547	3.601	3.091	3.576
16	1520	.856	1071	4.286	3.324	2.821	3.336
17	990	.794	1065	4.071	3.095	2.636	3.116

18	1460	.835	1057	3.926	2.974	2.457	2.968
19	1460	.852	1052	3.781	2.814	2.332	2.826
20	1450	.824	1043	3.526	2.602	2.082	2.523
21	1410	.844	1036	3.346	2.371	1.895	2.401
22	1410	.848	1021	2.957	1.977	1.502	2.019
23	1440	.851	1020	2.946	1.993	1.491	1.981
24	1420	.846	1019	2.808	1.834	1.368	1.854
25	1750	.876	1014	2.733	1.781	1.297	1.757
26	1450	.854	1013	2.548	1.548	1.085	1.600
27	1380	.840	1011	2.723	1.751	1.294	1.761
28	1400	.845	1011	2.747	1.801	1.292	1.775
29	1380	.841	1005	2.463	1.468	.964	1.564
30	1390	.839	995	2.089	1.200	.616	1.120
31	1780	.888	988	1.924	.960	.513	.943
32	1700	.883	984	1.789	.894	.413	.709
33	1710	.869	983	1.795	.841	.471	.897
34	1720	.876	976	1.408	.488	-.121	.453
35	1410	.850	975	1.588	.700	.196	.513
36	1670	.864	974	1.325	.353	-.071	.338
37	1730	.877	973	1.517	.667	.083	.425

38	1370	.849	962	.930	.312	-.481	
39	1730	.887	957	.964	.235	-.247	

*) [] = Konzentration

**) v_{gl} . Fußnote S. 83

$$k_{\text{ges}} = 10^{13.8 \pm 0.1} \exp((- (58.5 \pm 0.6) \text{kcal/mol}) / RT) \text{ s}^{-1} \quad \text{Abb. 17a}$$

Nimmt man an, daß die Produkte in Parallelreaktionen 1. Ordnung gebildet werden, so erhält man aus deren Bildungsverhältnis: *)

Bildung von Acetylen (6) und Ethylen (7):

$$k_1 = 10^{13.3 \pm 0.1} \exp((- (58.0 \pm 0.6) \text{kcal/mol}) / RT) \text{ s}^{-1} \quad \text{Abb. 17b}$$

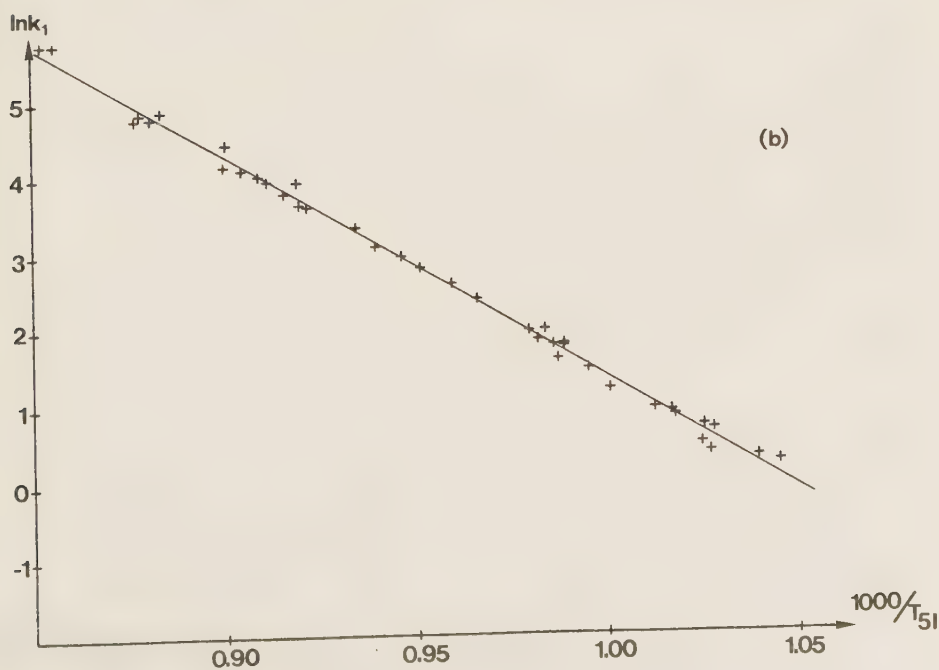
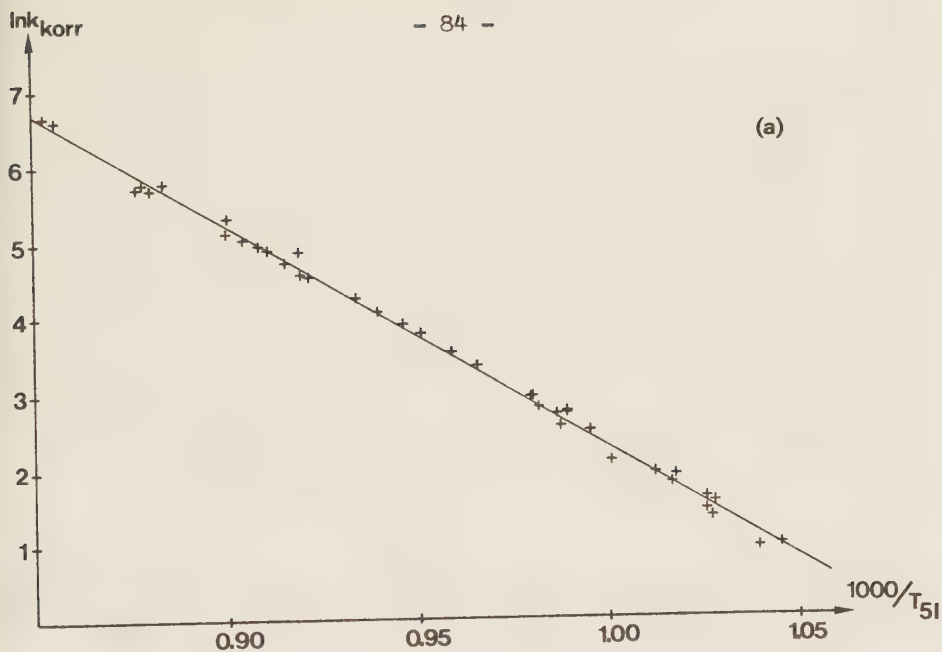
Bildung von 1,3-Butadien (8):

$$k_2 = 10^{13.0 \pm 0.1} \exp((- (57.7 \pm 0.6) \text{kcal/mol}) / RT) \text{ s}^{-1} \quad \text{Abb. 17c}$$

Bildung von 1,2-Butadien (9) und 2-Butin (10):

$$k_3 = 10^{13.2 \pm 0.1} \exp((- (57.9 \pm 0.6) \text{kcal/mol}) / RT) \text{ s}^{-1} \quad \text{Abb. 17d}$$

*) Im Gegensatz zu dem in Kap. 5 angewendeten Auswertungsverfahren wurde das zur Berechnung von k_1 , k_2 und k_3 benutzte k_{korr} nicht der Ausgleichsgeraden (vgl. Abb. 17a) entnommen, sondern entspricht dem in Spalte 5, Tab. 11 angegebenen Meßwert für k_{korr} . Daraus ergeben sich leichte Verschiebungen gegenüber der oben angegebenen Geschwindigkeitskonstante k_{ges} , die sich jedoch im Rahmen der Fehlergrenzen bewegen.



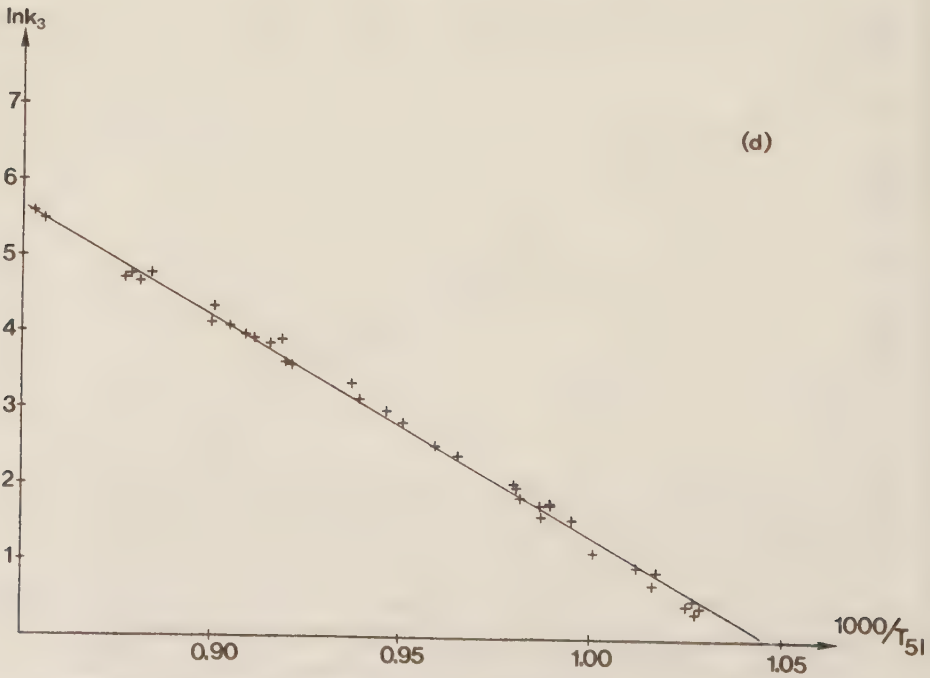
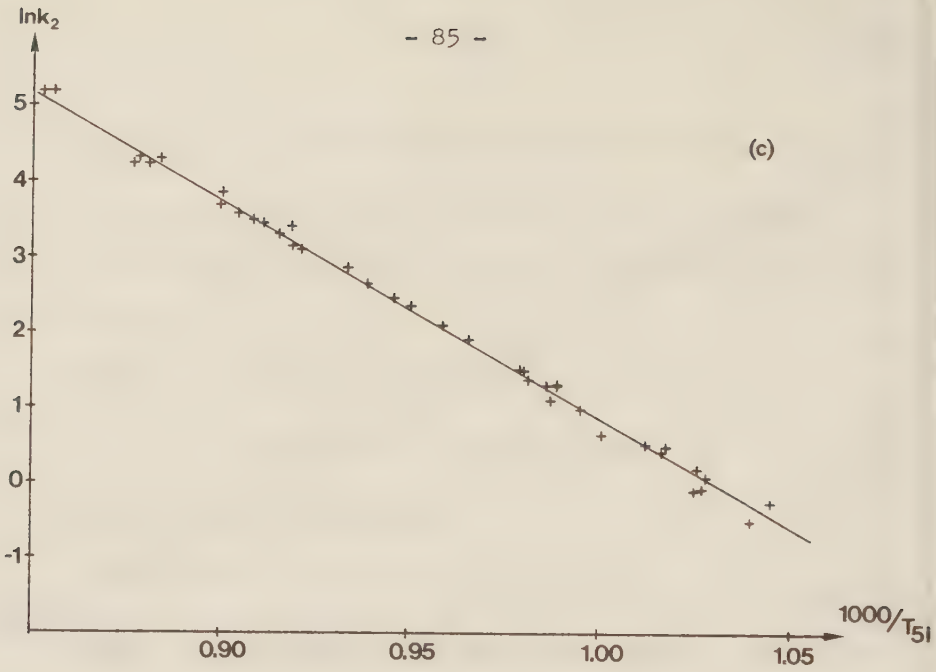


Abb. 17: Arrhenius-Diagramme der Thermolyse
von Methylcyclopropan (5)

4.2 'fall-off' Korrektur

Da bei einem Molekül mit nur 4 C-Atomen wie dem Methylencyclopropan 'fall-off'-Effekte denkbar sind, wurden RRKM-Rechnungen durchgeführt. Die dabei verwendeten Gleichungen und Näherungen sind in ANHANG II zusammen- gestellt.

Der Frequenzsatz des Methylencyclopropans wurde der Arbeit von Mitchell und Merritt⁴⁶⁾ entnommen:

$$\nu/\text{cm}^{-1}$$

3010, 3002, 1743, 1437, 1410, 1036, 1002, 723
3051, 1144, 937, 616, 3071, 1072, 889, 748,
360, 3086, 2999, 1353, 1174, 1125, 792, 290

Die Schwingungen des Übergangszustandes sind nicht bekannt und müssen daher aus dem Frequenzsatz des Grundzustandes abgeschätzt werden. Dabei wurde die Schwingung bei 723cm^{-1} , eine Streckschwingung des Kohlenstoff-Grundgerüstes, zur Reaktionskoordinate erklärt. Mit Hilfe der Aktivierungs- entropie $\Delta S_{\text{v}}^{\ddagger}$ (vgl. ANHANG II, S. 230) wurden aus diesem reduzierten Frequenzsatz die Schwingungsfrequenzen des Übergangszustandes konstruiert.

Die Lennard-Jones Stoßzahl wurde nach einem von Troe⁴²⁾ angegebenen Verfahren (vgl. ANHANG II, S. 230) berechnet. Die direkte Zählweise nach dem Beyer-Swinehart Algorithmus^{41a,b)}, die bis zu einer Energie von 20 kcal/mol ausgeführt wurde, zeigte keine signifikanten Unterschiede zum Whitten- Rabinovitch-Näherungsverfahren⁴⁰⁾, das daraufhin im ge- samten Energiebereich angewendet wurde.

Da der experimentelle A-Faktor und die Aktivierungsenergie E_a direkt in die RRKM-Berechnungen eingehen, wurde eine iterative Anpassung vorgenommen. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen:

- 1) Drei repräsentative Versuche wurden ausgewählt, die den gesamten Temperaturbereich umfassen. Druck p_5 und Temperatur T_5 der reflektierten Welle sowie die Geschwindigkeitskonstante k entnahm man jeweils den experimentellen Daten.
- 2) Man setzte die experimentellen Arrhenius-Parameter und die Temperatur jedes Meßpunktes in die Gleichung für k_{uni} (s. ANHANG II) ein und erhielt eine korrigierte Geschwindigkeitskonstante bei dem entsprechenden Druck p_5 .
- 3) Nachdem diese Prozedur für alle drei Meßpunkte durchgeführt worden war, konnte man über deren Abweichung von der experimentellen Geschwindigkeitskonstante ein zweidimensionales Simplex-Programm^{47a,b)} steuern, das die Werte für A_0 und E_0 optimierte.

In Tab. 12 sind die experimentellen und die berechneten Geschwindigkeitskonstanten zusammen mit der Lennard-Jones-Stoßzahl Z_{LJ} , dem Stoßintegral $\Omega^{(2,2)*}$ und der Stoßeﬃzienz β_c *) aufgeführt.

Tab. 12: Geschwindigkeitskonstanten und RRKM-Parameter

T_5/K	p_5/Torr	k_{exp}	$Z_{LJ}/\text{Torr}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\Omega^{(2,2)*}$	β_c	k_{ber}
1173	4230	749.5	$4.6 \cdot 10^6$	.8714	.101	751.5
1065	4578	58.72	$4.92 \cdot 10^6$	.8882	.117	57.95
957	4564	2.599	$5.3 \cdot 10^6$	.9077	.136	2.506

*) Vgl. hierzu ANHANG II

Die so bestimmten Aktivierungsparameter bei unendlich hohem Druck sind:

$$E_{\infty} = 58.9 \text{ Kcal/mol} \quad A_{\infty} = 10^{13.85}$$

Die Berechnungen zeigen, daß in dem relevanten Druckbereich - selbst bei Temperaturen oberhalb 1100°K - eine nur geringe Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Druck zu beobachten ist. Die Abweichungen von den experimentell gemessenen Arrhenius-Parametern (vgl. S. 83) liegen innerhalb der dort angegebenen Fehlergrenzen.

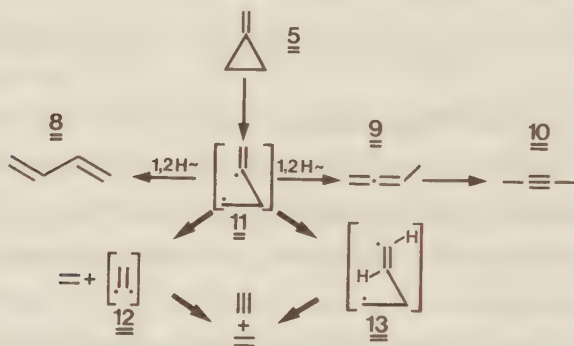
Da 'fall-off'-Effekte eine Funktion der Molekülgröße sind und mit steigender Zahl der C-Atome schnell abnehmen, scheint es gerechtfertigt, bei den folgenden Messungen auf eine entsprechende Korrektur zu verzichten.

4.3 Diskussion

Daß für die Bildung aller fünf Produkte fast gleiche Aktivierungsparameter beobachtet wurden, könnte auf einen gemeinsamen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt deuten. Hierfür käme die Bildung des Diradikals (11) in Frage, das zum einen unter Wasserstoffverschiebung zu den C₄-Produkten (8), (9) und (10) reagiert, und zum anderen durch Fragmentierung in Ethylen (7) und das Carben (12) zerfällt, das dann zum Acetylen (6) weiterreagiert. Als Alternative zur Bildung des Carbens könnte man sich vorstellen, daß auch auf der Stufe des Diradikals (11) eine 1,2-Wasserstoffverschiebung zu (13) erfolgt, das dann direkt in Ethylen

und Acetylen zerfallen könnte (vgl. Schema 1).

Schema 1: Reaktionsverlauf der Thermolyse von (5)



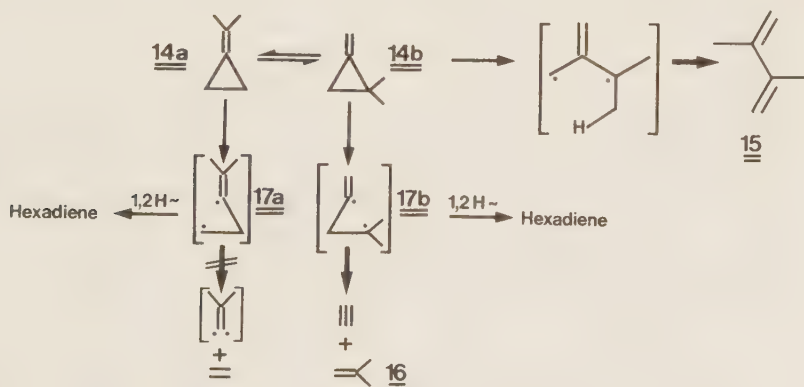
Obwohl quantenmechanische Rechnungen von Harding⁴⁸⁾ eine solche Umlagerung (11) $\rightarrow$ (13) als unwahrscheinlich erscheinen lassen, gab es Hinweise von Frey^{37a,b)}, die andeuteten, daß die Fragmentierung des Methylencyclopropan-Systems mit der Existenz von Wasserstoff am Methylenkohlenstoff C-4 verbunden ist. Er berichtet, daß bei der Thermolyse des 1,1-Dimethylmethylencyclopropan (14b) neben Hexadienen und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (15) als Fragmentierungsprodukte nur Acetylen und Isobuten (16) auftreten. Die Bildung von Ethylen wird jedoch nicht erwähnt. Diese Tatsache könnte dafür sprechen, daß in (17a) im Gegensatz zu (11) die Fragmentierung nicht mit der 1,2-H-Verschiebung konkurrieren kann (vgl. Schema 2).

Im Hinblick auf die mechanistische Bedeutung dieser Aussage wurde sowohl die Thermolyse des 1,1-Dimethylmethylencyclopropan (14b) als auch des Isopropyliden-cyclopropan (14a) unter Stoßrohrbedingungen durchgeführt*).

*) Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Binger danke ich für die zur Verfügung gestellten Proben von Methylencyclopropan, Isopropyliden-cyclopropan und 1,1-Dimethylmethylencyclopropan.

In einem Temperaturbereich von 900- 1100°K erfolgte eine rasche Gleichgewichtseinstellung mit dem Verhältnis (14a) zu (14b) von ca. 2:1. Neben dem Hauptprodukt 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (15) wurden Isobuten (16) und Acetylen, bei hohen Temperaturen zunehmend auch Hexadiene beobachtet. Die Bildung von Ethylen - auch in kleinen Konzentrationen - kann mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Auf diesem Hintergrund erscheint die Bildung von Alkyliden-Carbenen als Zwischenprodukt der Methylencyclopentan-Fragmentierung **wenig wahrscheinlich**.

Schema 2: Reaktionsverlauf der Thermolyse von (14a) bzw. (14b)

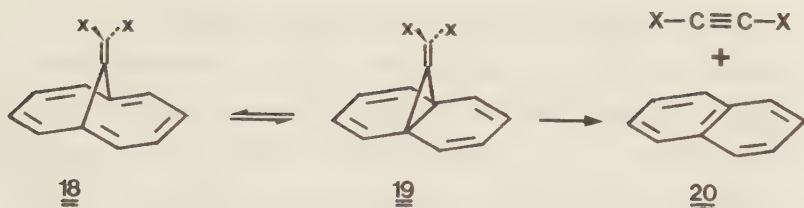


Im Methylencyclopentan läßt sich der Einfluß, den ein Substituent am Kohlenstoff C-4 auf die Aktivierungsenergie des Zerfalls hat, nicht bestimmen, da das System über die Umlagerung (14a) $\rightleftharpoons$ (14b) ausweichen kann. Durch Integration in ein Propellangerüst kann diese Umlagerung unterbunden werden. Aus diesem Anlaß wurden die in Tab. 13 aufgeführten Systeme untersucht.

Tab. 13: Aktivierungsparameter verschieden substituierter
11-Methylen-1,6-methano-(10)-annulene (18)^{*)}

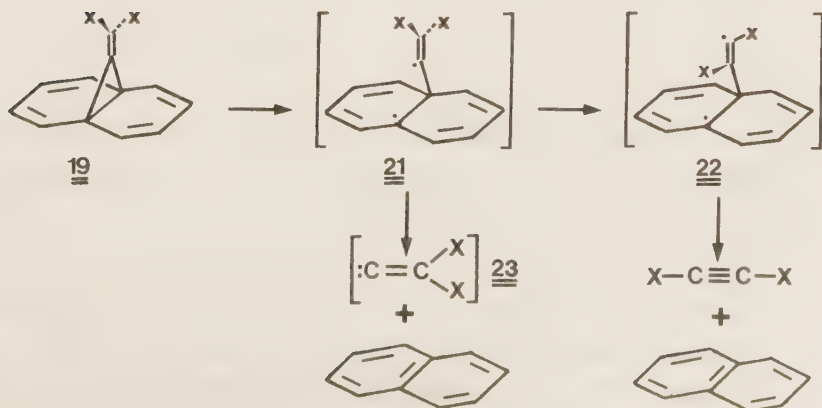
Substrat	T-Bereich °K	Aktivierungsparameter	
		logA	E _a /kcal mol ⁻¹
 <u>18a</u>	531- 609	14.1	45.6 [±] 0.2 ³⁸⁾
 <u>18b</u>	563- 631	14.16 [±] 0.02	47.36 [±] 0.04 ⁴⁹⁾
 <u>18c</u>	602- 653	14.44 [±] 0.05	52.46 [±] 0.13 ⁴⁹⁾
 <u>18d</u>	561- 633	14.19 [±] 0.05	47.80 [±] 0.13 ⁴⁹⁾
 <u>18e</u>	nicht durchführbar		

^{*)} Die Arrhenius-Parameter wurden in einem herkömmlichen statischen System gewonnen, welches an anderer Stelle beschrieben ist.³²⁾

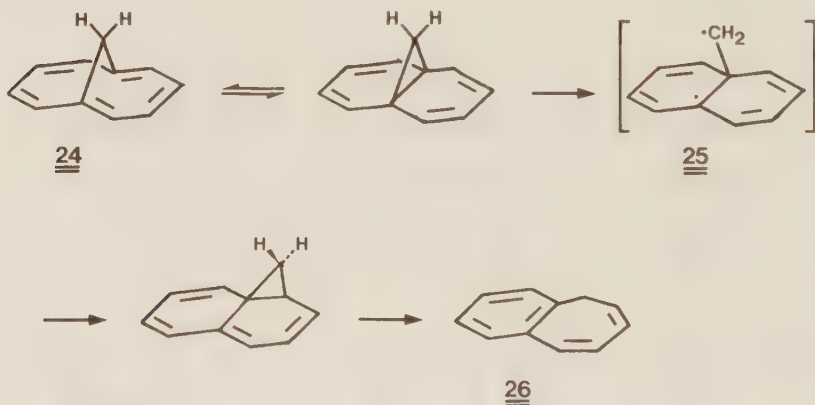


In allen Fällen wird in einem glatten Zerfall Naphthalin (20) gebildet. Dies deutet an, daß die Reaktion über die mit (18) im Gleichgewicht stehenden Methylen-cyclopropanderivate (19) verläuft.

Im Einklang mit der zuvor geäußerten Vermutung erfolgt der Zerfall nur dann unter milden Bedingungen, wenn wenigstens ein Wasserstoff an der Methylen-Gruppe vorhanden ist (s. Tab. 13). Dies könnte darauf hinweisen, daß die Aktivierungsenergie der Reaktion durch die Wahl des Reaktionskanals des primären Diradikals (21) bestimmt wird. Besteht die Möglichkeit einer Umlagerung zu (22) nicht, wird die Bildung des Carbens (23) erzwungen, was sich in einer deutlich höheren Aktivierungsenergie manifestiert.



Die obige Formulierung der Fragmentierung über die Diradikale (21) und (22) bleibt jedoch in zweifacher Weise unbefriedigend. Wie bereits erwähnt, sollte die Wasserstoffverschiebung (21) $\rightarrow$ (22) aufgrund theoretischer Berechnungen eine erhebliche Aktivierungsbarriere (~ 57 kcal/mol) besitzen. Weiterhin ist die für den Zerfall von (18a) gemessene Aktivierungsenergie nicht mit einem intermediären Diradikal wie (21) zu verstehen. Die Thermolyse des 1,6-Methano-(10)-annulens (24) erfordert eine Aktivierungsenergie von 48.48 kcal/mol *) Das Produkt dieser Reaktion, Benzocycloheptatrien (26), ist nur über die Bildung eines intermediären Diradikals (25) erklärbar **).



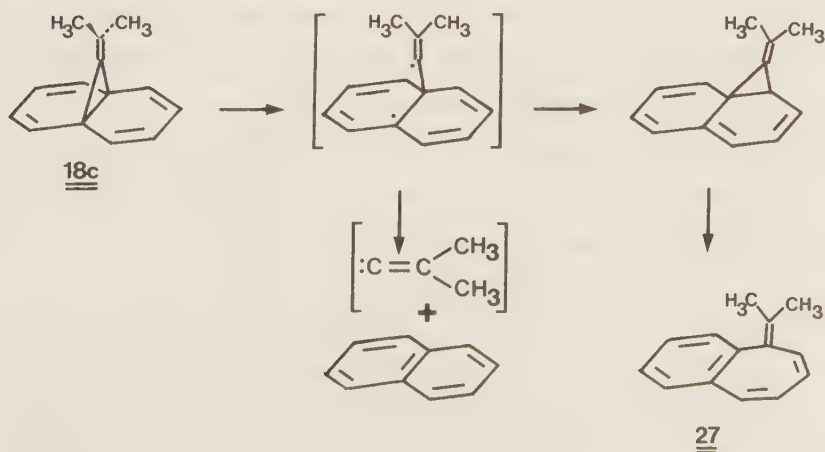
Wenn nun aber 48.48 Kcal/mol zur Bildung dieses Diradikals notwendig sind, sollte das analoge Diradikal (21) eine noch

*) T-Bereich / K Aktivierungsparameter⁴⁹):
 559- 620 $\log A = 14.91 \pm 0.02$ $E_a = 48.48 \pm 0.05$ kcal/mol

**) Bei der Reaktion (24) $\rightarrow$ (26) handelt es sich um eine sogenannte 'walk'-Umlagerung, in der die Bildung des Diradikals (25) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (vgl. hierzu F.G. Klärner: Habilitationsschrift Bochum 1974).

höhere Energie verlangen, da die Dissoziationsenergie einer vinylsubstituierten C-C-Bindung größer als die einer einfachen C-C-Bindung ist⁵⁰⁾. Die Beobachtung, daß der Zerfall von (18a) leichter erfolgt als von (24), deutet auf einen konzertierten Reaktionsverlauf, bei der die Wasserstoffverschiebung und die Ablösung des Kohlenstoffs simultan ablaufen. Nur in diesem Fall könnte die Reaktion durch die Bildung des Naphthalins profitieren.

Im Einklang mit dieser Deutung steht der experimentelle Befund, daß (18c), dem ein konzertierter Reaktionsverlauf nicht möglich ist, als einziges Derivat neben der Fragmentierung auch eine Umlagerung erfährt. Wenngleich die Struktur des Umlagerungsproduktes noch nicht eindeutig abgesichert ist, darf man annehmen, daß ein zu (26) analoges Produkt (27) vorliegt.



5. Geometrische Isomerisierung gespannter Olefine

Es ist naheliegend zu vermuten, daß die Rotationsbarriere einer Doppelbindung absinkt, wenn mit der Reaktion Spannungsenergie frei wird. Im einfachsten Fall sollte die Energieerniedrigung der Differenz der Spannungsenergie von Grund- und Übergangszustand entsprechen. Da die Spannungsenergie heute aus Kraftfeldrechnungen mit hoher Genauigkeit zugänglich ist, sollte am Beispiel sterisch gehinderter Olefine geprüft werden, ob die Aktivierungsbarriere geometrischer Isomerisierungen mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen bestimmt werden kann.

5.1 Cis-trans Isomerisierung von 1,2-Di-tert.butylethylen

Die nichtbindenden Wechselwirkungen im cis-1,2-Di-tert.-butylethylen (28a) führen zu einer erheblichen Aufweitung des Bindungswinkels ($\angle(\text{C}=\text{C}-\text{C}) = 135^\circ$) und zu einer Verdrehung der Doppelbindung um 5° .^{51,52} Wie Tab. 14 zeigt, beträgt diese Destabilisierung ca. 10 kcal/mol, wobei die aus Kraftfeldrechnungen abgeleiteten Werte etwas höher liegen als die aus Hydrierwärmemessungen stammenden Werte.

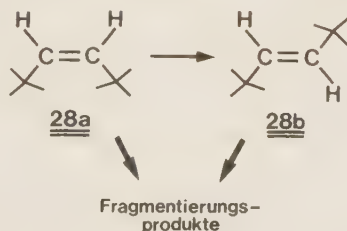
Da diese nichtbindenden Wechselwirkungen bei der Umlagerung zum trans-Isomer (28b) abgebaut werden, sollte die Aktivierungsschwelle dieser Umlagerung deutlich kleiner sein als im 2-Buten. Die Größe dieser Schwelle sollte mit Hilfe der Stoßrohrtechnik ermittelt werden.

Tab. 14: Berechnete und experimentelle Spannungsenergien im cis-1,2-Di-tert.butylethylen (28a)

Methode	$\Delta\Delta H/\text{kcal mol}^{-1}$	Lit.
Kraftfeldrechnung	11.6	51)
"	10.4	52)
Hydrierwärmemessung	9.3	53)
"	9.6	54)

Die Umlagerung wurde im Temperaturbereich von 858-1008°K untersucht. Die Analyse erfolgte auf einer 50m Glas-kapillarsäule (Xylenylphosphat, 3ml/min, Strömungsteilung 1:30).

Hauptprodukt der Reaktion ist das trans-Isomer (28b), das jedoch von einer großen Zahl (bis zu 7) an Fragmentierungsprodukten begleitet ist, deren Strukturen allerdings nicht aufgeklärt wurden. Kontrollversuche ausgehend vom trans-Isomer ergaben, daß dieselben Zerfallsprodukte auftreten, wenn auch in wesentlich kleinerem Umfang (ca. 20% der Fragmentierungsprodukte-Bildung von (28a)).



Um die Auswertung zu vereinfachen, wurde die Umlagerung des cis-Isomer (28a) nur bis zu einem Gesamtumsatz von 33% verfolgt. Unter diesen Bedingungen betrug der Anteil an Spaltprodukten maximal 8% ($\cong$ 24% des Gesamtumsatzes). Die Ergeb-

nisse der 37 Messungen sind in Tab. 15 und 16 zusammengestellt. Unter der Annahme, daß das Hauptprodukt und die Fragmentierungsprodukte in Parallelreaktionen 1. Ordnung gebildet werden, läßt sich daraus die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten in bezug auf die Bildung des trans-Isomer wie folgt ableiten:

$$k_1 = 10^{14.1 \pm 0.2} \exp((- (54.4 \pm 0.7) \text{ kcal/mol}) / RT) \text{ s}^{-1} \quad \text{Abb. 18}$$

Für eine mittlere Temperatur $T_m = 933^\circ\text{K}$ können daraus Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie nach⁵⁵⁾

$$\Delta H_{T_m}^\ddagger = E_a - RT_m \quad \text{Gl. 38}$$

$$\Delta H_{933}^\ddagger = 52.5 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{und} \quad \Delta S_{T_m}^\ddagger = R \cdot \ln \left(\frac{Ah}{ekT_m} \right) \quad \text{Gl. 39}$$

$$\Delta S_{933}^\ddagger = 1.73 \text{ cal/mol K}$$

berechnet werden.

Der oben erwähnte sekundäre Zerfall des trans-Isomer leistet ebenfalls einen Beitrag zur Bildung der Spaltprodukte und könnte daher einen verfälschenden Einfluß auf das Meßergebnis haben. Die unter Berücksichtigung dieses Anteils entwickelten Aktivierungsparameter zeigten jedoch nur sehr geringfügige Abweichungen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen.

Weiterhin muß bei einem direkten Vergleich mit den aus Kraftfeldrechnungen ermittelten Werten bedacht werden, daß diese sich auf eine Temperatur von 298°K beziehen, während

Tab. 15: Experimentelle Daten der Thermolyse von cis-1,2-Di-tert.butylethylen (28a)

Nr.	T ₁ /K	p ₁ /Torr	p ₇ /Torr	t _m /μsek	$\frac{\Delta D}{\Delta t}$ /Torr/μsek	V ₁ /m/sek	A/A ₀ ^{*)}	%Reaktand in Argon
1	295.4	310.7	539.4	1260	-1.777	637.68	.6658	.06
2	298.4	311.8	533.0	1152	-1.729	636.65	.6898	.08
3	298.3	315.3	537.7	1123	-1.631	626.89	.8148	.08
4	296.9	344.8	572.1	1224	-1.824	624.78	.8577	.08
5	295.9	336.2	564.8	1128	-1.782	621.13	.8885	.09
6	297.8	340.8	565.4	1147	-1.797	620.31	.8941	.08
7	298.7	321.5	537.8	1097	-1.797	619.80	.8951	.08
8	296.0	355.6	587.7	1176	-1.708	620.02	.9115	.08
9	295.5	336.6	565.6	1176	-1.711	620.00	.8906	.07
10	297.8	339.1	562.1	1200	-1.608	619.24	.9039	.08
11	295.7	342.8	565.5	1164	-1.511	618.01	.9108	.09
12	296.8	345.0	644.1	1164	-1.626	617.40	.9252	.09
13	296.2	351.0	581.3	1181	-1.646	616.72	.9170	.08
14	298.2	346.3	573.9	1128	-1.730	613.84	.9132	.08
15	298.4	340.5	561.6	1140	-1.690	613.38	.9368	.09
16	296.3	366.0	593.9	1205	-1.758	608.84	.9512	.08
17	296.5	380.5	613.7	1164	-1.763	608.87	.9509	.08

18	298.1	367.0	585.5	1152	-1.641	608.40	.9599	.08
19	298.9	368.8	591.8	1080	-1.685	606.01	.9644	.09
20	298.0	375.0	634.6	1008	-1.657	604.85	.9594	.08
21	298.6	392.1	619.3	1152	-1.763	600.00	.9867	.08
22	296.7	369.5	588.1	1092	-1.789	599.67	.9860	.08
23	295.0	399.2	631.4	1176	-1.733	599.00	.9864	.06
24	295.9	398.9	629.0	1176	-1.742	597.92	.9881	.07
25	296.9	390.8	617.4	1080	-1.673	597.11	.9872	.09
26	295.1	388.9	615.2	1224	-1.799	595.69	.9880	.07
27	298.9	387.2	606.8	1080	-1.591	594.94	.9907	.08
28	295.9	412.5	644.3	1176	-1.776	594.99	.9971	.09
29	294.7	417.1	649.6	1140	-1.783	594.55	.9916	.06
30	297.5	388.1	612.8	1147	-1.643	592.02	.9139	.08
31	298.6	400.0	618.5	1063	-1.783	591.08	.9853	.08
32	295.8	406.0	630.7	1109	-1.643	591.11	.9935	.08
33	296.3	406.4	636.6	1164	-1.673	591.08	.9938	.08
34	297.2	405.2	634.6	1104	-1.684	590.39	.9936	.08
35	297.2	428.0	658.8	1152	-1.724	589.99	.9946	.08
36	299.1	422.5	680.4	1092	-1.639	583.41	.9974	.08
37	296.6	426.3	653.4	1080	-1.699	582.29	.9915	.09

*) A/A₀ = Verhältnis der cis-1,2-Di-tert.butylethylen-Konzentrationen

Tab. 16: Berechnete Daten der Thermolyse von cis-1,2-Di-tert.butylethylen (28a)

Nr.	$t_c / \mu\text{sek}$	f_{cw}	T_{51} / K	$\ln k_1 = \ln \left(\frac{[28b]_{k_{\text{kor}}}}{\sum [\text{Produkte}]}\right)$
1	1420	.833	1008	5.133
2	1320	.819	1006	5.062
3	1290	.816	978	4.489
4	1390	.833	972	4.201
5	1290	.825	962	3.934
6	1310	.829	960	3.806
7	1260	.832	959	3.900
8	1340	.818	958	3.656
9	1340	.826	958	3.936
10	1370	.822	957	3.663
11	1330	.806	953	3.656
12	1300	.818	951	3.592
13	1350	.819	949	3.712
14	1290	.827	943	3.550
15	1300	.828	941	3.412
16	1370	.835	928	2.884
17	1330	.825	928	2.945

18	1320	.820	927	2.870
19	1250	.817	922	2.719
20	1160	.802	918	2.689
21	1320	.831	905	2.133
22	1260	.833	904	2.230
23	1350	.828	902	2.025
24	1350	.830	899	1.802
25	1250	.817	897	1.786
26	1390	.846	893	1.626
27	1250	.815	892	1.776
28	1350	.832	891	1.572
29	1310	.826	890	1.543
30	1310	.831	884	1.545
31	1230	.826	882	1.277
32	1280	.819	881	1.423
33	1330	.829	881	1.162
34	1270	.824	879	1.423
35	1320	.827	878	1.214
36	1250	.823	862	.532
37	1250	.825	858	.445

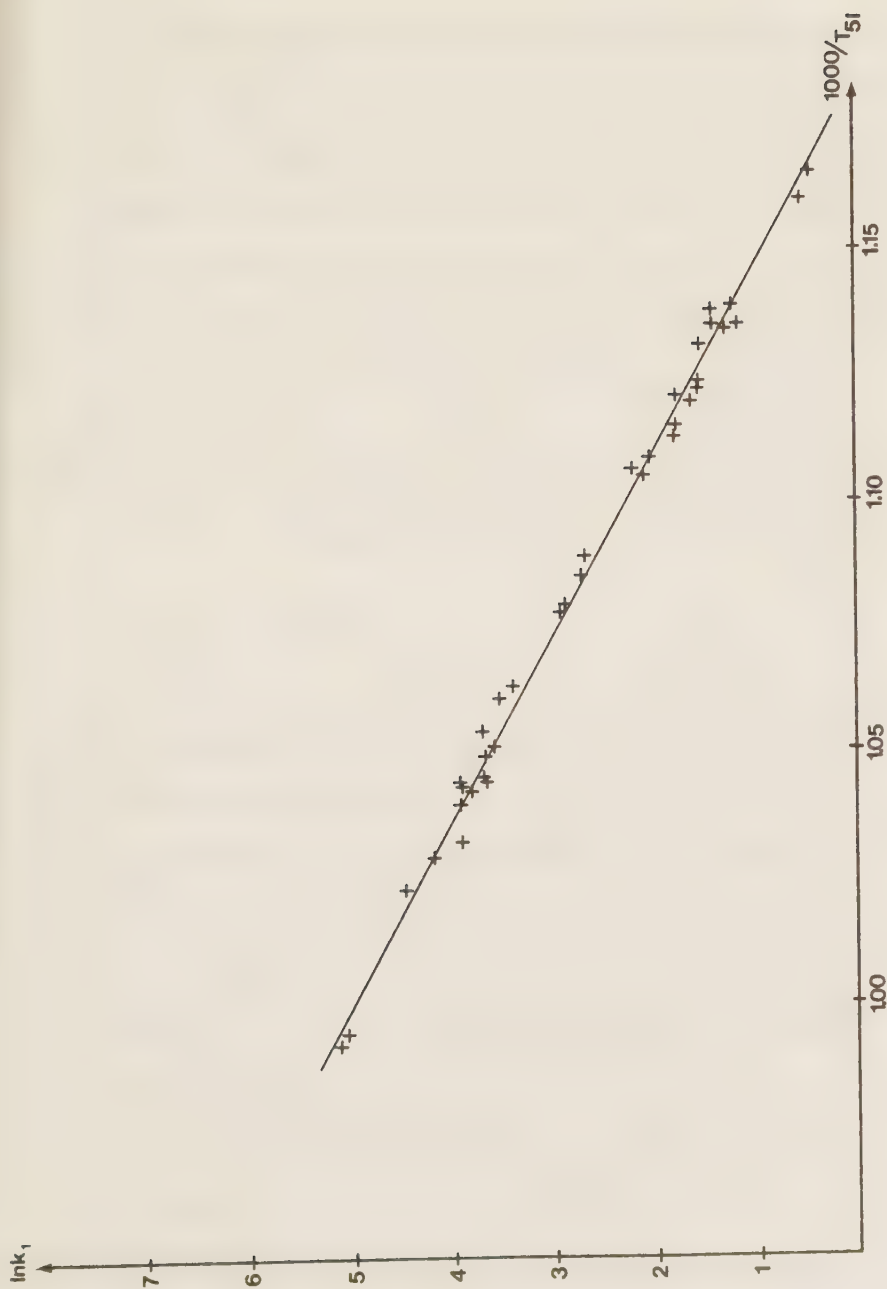


Abb. 18: Arrhenius-Diagramm der Thermolyse von cis-1,2-Di-tert.butylethylen (28a)

die Messungen bei einer mittleren Temperatur von 933°K ausgeführt wurden. Dieser Punkt wird im nachfolgenden Kap. 5.2 ausführlich behandelt. Dort wird gezeigt, daß die entsprechenden Korrekturen in einer Größenordnung von 0.1 kcal/mol in bezug auf $\Delta H^{\ddagger}$ und von 0.03 cal/mol K in bezug auf $\Delta S^{\ddagger}$ liegen. Die daraus resultierenden Aktivierungsparameter differieren daher nur unwesentlich gegenüber den bei hoher Temperatur gemessenen Werten. Obwohl die für das trans-Cycloocten ausgeführten Rechnungen nicht ohne weiteres auf das hier behandelte cis-1,2-Di-tert.butylethylen übertragbar sind, kann man dennoch annehmen, daß eine Korrektur die oben angegebenen Fehlergrenzen nicht überschreitet.

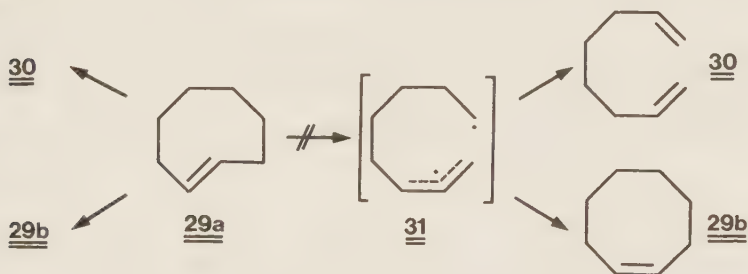
5.2 Thermolyse von trans-Cycloocten

Ein weiteres hochgespanntes Olefin, das seine Spannungsenergie bei einer geometrischen Isomerisierung verliert, ist das trans-Cycloocten (29a). Wie aus Abb. 17 ersichtlich ist, weist auch dieses Olefin eine um ca. 10 kcal/mol höhere Energie auf als sein geometrisches Isomer (29b).

Tab. 17: Berechnete und experimentelle Spannungsenergien im trans-Cycloocten (29a)

Methode	$\Delta\Delta H/\text{kcal mol}^{-1}$	Lit.
Kraftfeldrechnung	11.3	51)
"	10.0	52)
Hydrierwärmemessung	9.7	54)
"	9.3	56)
"	11.4	57)

Die Thermolyse des trans-Cyclooctens führt zu einem Gemisch aus zwei Produkten: dem cis-Isomer (29b) und dem 1,7-Octadien (30)⁵⁸⁾. Wie durch Markierungsversuche gezeigt werden konnte⁵⁹⁾, wird letzteres Produkt in einer Retro-En-Reaktion gebildet, während die Bildung des cis-Cyclooctens über eine geometrische Isomerisierung formuliert werden muß. Die Bildung einer gemeinsamen diradikalischen Zwischenstufe (31) konnte zwingend ausgeschlossen werden.



Wie Baldwin berichtet, war es wegen der hohen katalytischen Empfindlichkeit des Systems nicht möglich, die Kinetik der Reaktion mit konventionellen Methoden zu verfolgen.

Messungen in einer 20l statischen Gasphasenapparatur³²⁾ bestätigten die hohe katalytische Empfindlichkeit des trans-Cyclooctens. Inwieweit es unter diesen Bedingungen möglich war, die Katalyse zurückzudrängen oder gar völlig auszuschließen, blieb jedoch offen. Aus diesem Anlaß wurde die Reaktion im Stoßrohr untersucht.

In einem Temperaturbereich von 785- 951°K führte die Thermolyse jetzt zu drei Produkten: dem cis-Cycloocten (29b), dem 1,7-Octadien (30) und dem Vinylcyclohexan (32), die durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert wurden. Die Analyse erfolgte auf einer 50m Glaskapillarsäule (Xylenyl-

phosphat, 3ml/min, Strömungsteilung 1:30). Die experimentellen Daten sind in Tab. 18, die daraus abgeleiteten Daten in Tab. 19 aufgelistet. Für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion (Abnahme von trans-Cycloocten (29a)) ergibt sich hieraus eine Temperaturabhängigkeit, die durch die Arrhenius-Gleichung

$$k_{\text{ges}} = 10^{14.4 \pm 0.2} \exp((-49.8 \pm 0.8) \text{ kcal/mol} / RT) \text{ s}^{-1} \quad \text{Abb. 19a}$$

ausgedrückt werden kann.

Unter der Annahme, daß alle Produkte in parallelen Reaktionen 1. Ordnung gebildet werden, lassen sich folgende Arrhenius-Beziehungen ableiten:

Bildung von 1,7-Octadien (30):

$$k_1 = 10^{14.3 \pm 0.2} \exp((-49.7 \pm 0.8) \text{ kcal/mol} / RT) \text{ s}^{-1} \quad \text{Abb. 19b}$$

Bildung von Vinylcyclohexan (32):

$$k_2 = 10^{15.0 \pm 0.2} \exp((-57.4 \pm 1.0) \text{ kcal/mol} / RT) \text{ s}^{-1} \quad \text{Abb. 19c}$$

Bildung von cis-Cycloocten (29b):

$$k_3 = 10^{13.1 \pm 0.2} \exp((-46.7 \pm 0.7) \text{ kcal/mol} / RT) \text{ s}^{-1} \quad \text{Abb. 19d}$$

Aus den Gleichungen 38 und 39 ergeben sich für die geometrische Isomerisierung des trans-Cyclooctens folgende Aktivierungsparameter:

$$\Delta H_{868}^{\ddagger} = 45.0 \text{ kcal/mol} \quad \Delta S_{868}^{\ddagger} = -2.71 \text{ cal/mol K}$$

Tab. 18: Experimentelle Daten der Thermolyse von trans-Cycloocten (29a)

Nr.	T_1/K	p_1/Torr	p_2/Torr	$t_m/\mu\text{sek}$	$\frac{dp}{dt}/\text{Torr}/\mu\text{sek}$	$V_i/m/\text{sek}$	$A/A_0^*)$	%Reaktand in Argon
1	297.1	358.0	585.4	1200	-1.717	617.35	.2352	.17
2	296.8	372.8	604.1	1188	-1.738	609.50	.4090	.14
3	297.8	359.8	581.2	1188	-1.706	607.81	.3979	.14
4	296.4	385.0	618.5	1181	-1.816	604.90	.5073	.07
5	296.7	398.9	629.4	1193	-1.736	600.45	.7135	.17
6	297.0	391.3	621.5	1164	-1.733	599.30	.6804	.12
7	296.9	391.1	619.6	1135	-1.688	598.70	.6800	.12
8	297.4	389.5	620.5	1200	-1.811	598.89	.6507	.12
9	296.2	402.8	643.0	1164	-1.666	598.54	.7229	.11
10	297.1	416.3	636.1	1152	-1.771	595.73	.7589	.12
11	296.4	416.8	647.2	1171	-1.741	597.77	.8017	.07
12	297.2	419.8	652.0	1140	-1.780	590.12	.8046	.11
13	295.9	428.7	657.5	1128	-1.653	586.53	.8821	.14
14	296.3	426.1	655.7	1128	-1.639	585.06	.8867	.11
15	296.4	441.2	673.4	1157	-1.721	584.70	.8934	.11
16	296.0	448.4	681.2	1104	-1.719	584.70	.9088	.12
17	296.1	435.3	666.4	1157	-1.730	582.93	.9149	.12

18	297.4	455.6	686.1	1147	-1.750	582.22	.9214	.14
19	294.8	443.4	681.1	1128	-1.704	582.28	.9085	.12
20	296.5	457.5	689.0	1157	-1.737	578.67	.9346	.12
21	295.5	464.7	700.3	1176	-1.778	576.40	.9507	.09
22	297.4	465.6	698.2	1094	-1.683	576.30	.9565	.14
23	295.1	475.3	709.5	1200	-1.888	575.57	.9543	.09
24	296.0	455.7	687.3	1128	-1.673	573.46	.9576	.11
25	295.6	481.7	719.1	1128	-1.766	572.80	.9626	.12
26	295.9	503.4	736.1	1085	-1.674	566.13	.9850	.11
27	295.8	516.6	752.1	1051	-1.648	563.35	.9824	.12
28	295.9	526.8	755.5	1104	-1.619	560.75	.9885	.12
29	294.1	495.5	729.2	1092	-1.740	559.34	.9910	.12
30	296.3	534.7	765.8	1080	-1.678	553.54	.9935	.11

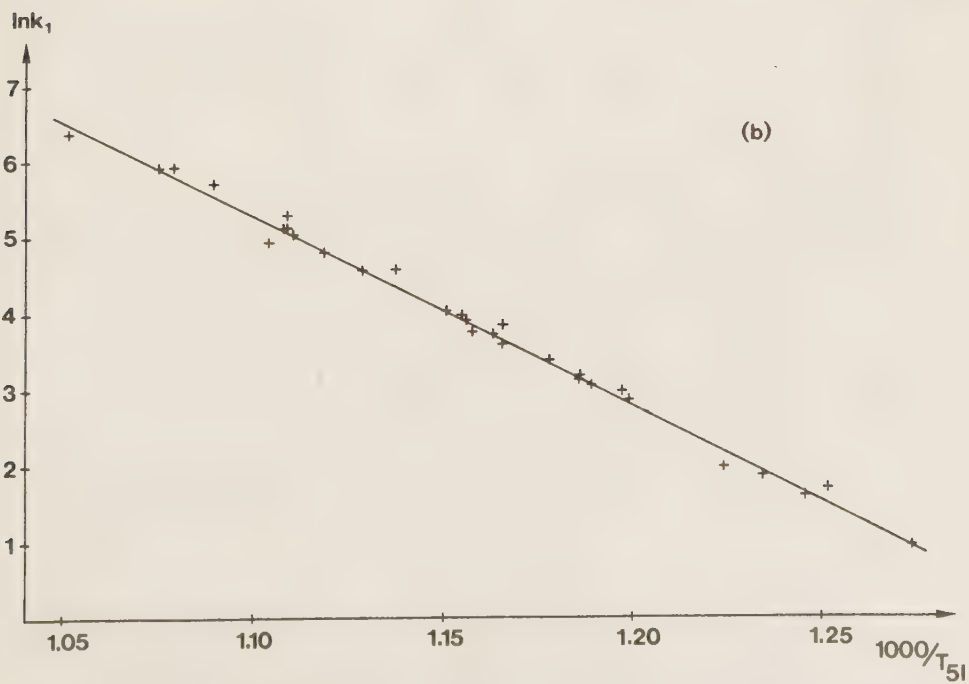
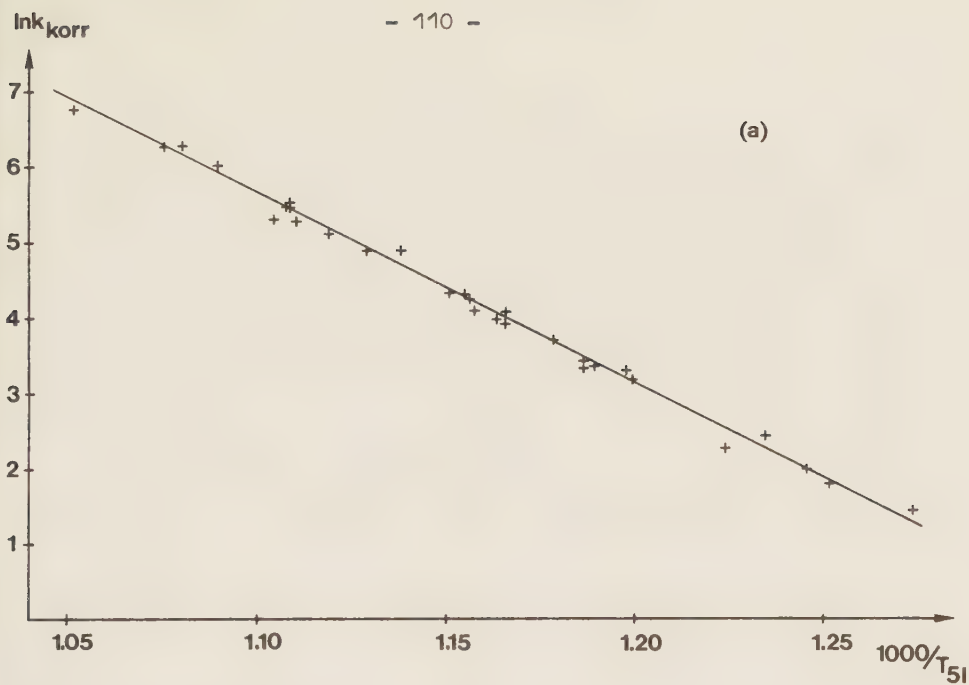
*) A/A_0 = Verhältnis der trans-Cycloocten-Konzentrationen
am Ende und zu Beginn der Thermolyse (aus der GC-Analyse)

Tab. 19: Berechnete Daten der Thermolyse von trans-Cycloocten (29a)

Nr.	$t_c / \mu\text{sek}$	f_{cw}	T_{5I}/K	$\ln k_{\text{kor}}$	$\ln k_1 = \ln \left(\frac{[30] k_{\text{kor}}}{\sum [\text{Produkte}]} \right)$	$\ln k_2 = \ln \left(\frac{[32] k_{\text{kor}}}{\sum [\text{Produkte}]} \right)$	$\ln k_3 = \ln \left(\frac{[29b] k_{\text{kor}}}{\sum [\text{Produkte}]} \right)$
1	1370	.816	951	6.759	6.371	4.231	5.475
2	1360	.819	930	6.289	5.924	3.472	4.859
3	1360	.825	926	6.331	5.945	3.382	4.796
4	1350	.825	918	6.031	5.693	3.052	4.448
5	1360	.821	906	5.315	4.942	2.616	4.198
6	1330	.821	903	5.471	5.131	2.572	4.015
7	1300	.814	902	5.485	5.136	2.473	4.017
8	1370	.833	902	5.568	5.229	2.508	3.980
9	1330	.811	901	5.288	5.051	2.467	
10	1330	.818	894	5.138	4.810	2.198	3.707
11	1340	.821	886	4.910	4.563	1.758	3.545
12	1310	.823	879	4.918	4.596	1.624	3.231
13	1300	.811	869	4.362	4.026	1.190	2.967
14	1300	.813	866	4.319	3.987	1.329	2.808
15	1330	.820	865	4.243	3.908	1.071	2.827
16	1280	.810	864	4.103	3.755	1.141	2.812
17	1330	.824	860	4.012	3.734		2.546

18	1320	.820	858	3.929	3.599	.823	2.579
19	1300	.815	858	4.101	3.847	1.003	
20	1330	.823	849	3.738	3.374	.540	2.358
21	1350	.829	843	3.434	3.129		2.151
22	1270	.812	843	3.349	3.177		
23	1370	.838	841	3.351	3.046		2.081
24	1300	.821	835	3.313	2.971		1.963
25	1300	.821	834	3.184	2.847		1.917
26	1260	.810	817	2.277	1.969		1.213
27	1220	.802	810	2.455	1.870		
28	1280	.808	803	1.995	1.607		.870
29	1260	.827	799	1.779	1.722		
30	1250	.818	785	1.448	.964		.331

- 110 -



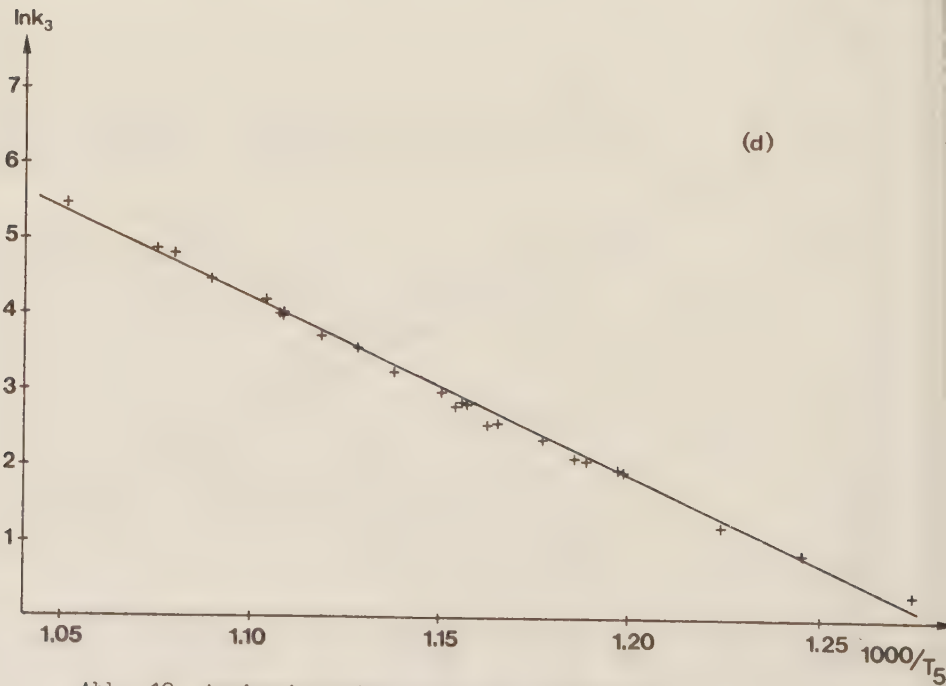
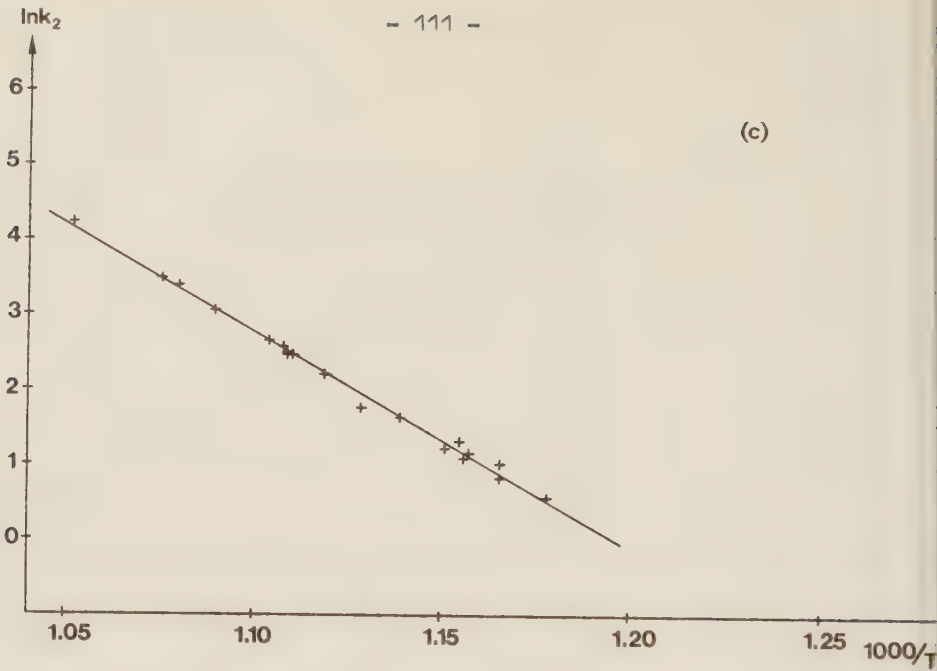


Abb. 19: Arrhenius-Diagramme der Thermolyse
von trans-Cycloocten (29a)

An dieser Stelle sollen zunächst die Stoßrohrer-
gebnisse mit den Messungen verglichen werden, die im
konventionellen statischen Gasphasensystem durchgeführt
wurden^{*)}. Im Temperaturbereich von 573- 642°K konnte die
Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten
durch folgende Arrhenius-Gleichungen beschrieben werden:

Abnahme von trans-Cycloocten (29a):

$$k_{\text{ges}} = 10^{14.32 \pm 0.04} \exp((-49.25 \pm 0.09) \text{kcal/mol}) / RT \quad \text{s}^{-1}$$

Bildung von 1,7-Octadien (30):

$$k_1 = 10^{14.29 \pm 0.02} \exp((-49.37 \pm 0.05) \text{kcal/mol}) / RT \quad \text{s}^{-1}$$

Bildung von cis-Cycloocten (29b):

$$k_3 = 10^{13.54 \pm 0.10} \exp((-49.32 \pm 0.28) \text{kcal/mol}) / RT \quad \text{s}^{-1}$$

Für die Gesamtreaktion und die Bildung des 1,7-Octa-
diens findet man in beiden Systemen ähnliche A-Faktoren und
Aktivierungsenergien, wohingegen die Bildung des cis-Cyclo-
octens zu unterschiedlichen Ergebnissen führt. In diesem
Fall sind die Aktivierungsparameter mit für ein statisches
System unüblich großen Fehlern behaftet, was u.a. die
Schwierigkeiten widerspiegelt, das Bildungsverhältnis
(29b)/(30) reproduzierbar zu machen.

^{*)}Die Messungen wurden von Herrn Dipl.-Ing. R. Breuckmann
ausgeführt.

Zu Kontrollzwecken wurde auch die Thermolyse des cis-Cyclooctens (29b) untersucht. Im Temperaturbereich von 906- 1070°K wurde die Bildung von zwei neuen Produkten beobachtet, die durch Vergleich mit authentischem Material als 1,7-Octadien (30) und Vinylcyclohexan (32) identifiziert wurden. Die experimentellen Daten der 14 Messungen sind in Tab. 20, die daraus abgeleiteten Parameter in Tab. 21 aufgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der Gesamtreaktion läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung

$$k_{\text{ges}} = 10^{14.9 \pm 0.1} \exp((-60.0 \pm 0.6) \text{kcal/mol}) / RT \quad \text{s}^{-1} \quad \text{Abb. 20a}$$

beschreiben.

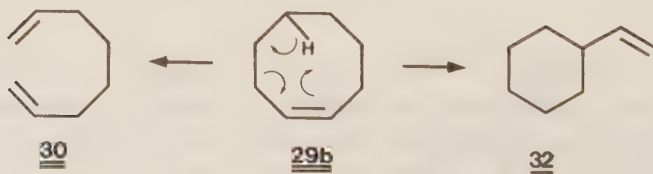
Nimmt man wiederum an, daß die beiden Produkte (30) und (32) in parallelen Reaktionen 1. Ordnung gebildet werden, erhält man in bezug auf die Bildung von 1,7-Octadien (30):

$$k_1 = 10^{14.4 \pm 0.1} \exp((-58.2 \pm 0.6) \text{kcal/mol}) / RT \quad \text{s}^{-1} \quad \text{Abb. 20b}$$

Bildung von Vinylcyclohexan (32): (aus $k_2 = k_{\text{ges}} - k_1$)

$$k_2 = 10^{14.9 \pm 0.1} \exp((-61.7 \pm 0.6) \text{kcal/mol}) / RT \quad \text{s}^{-1}$$

Wie bei der Thermolyse des trans-Cyclooctens (29a) läßt sich die Bildung des 1,7-Octadiens (30) als eine Retro-En-Reaktion interpretieren. Was die Bildung des Vinylcyclo-



Tab. 20: Experimentelle Daten der Thermolyse von cis-Cycloocten (29b)

Nr.	T_1/K	p_1/Torr	p_7/Torr	$t_{\text{III}}/\mu\text{sek}$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}/\text{Torr}/\mu\text{sek}$	$V_1/\text{ml}/\text{sek}$	$A/A_0^*)$	%Reaktand in Argon
1	296.2	262.5	487.2	1248	-1.761	659.79	.5822	.14
2	296.8	269.1	495.3	1272	-1.755	657.59	.5883	.14
3	296.6	284.2	512.0	1253	-1.787	653.22	.6903	.14
4	295.4	285.8	512.4	1200	-1.702	651.28	.7376	.14
5	296.8	302.8	531.3	1224	-1.733	642.59	.8699	.14
6	296.9	297.0	516.3	1248	-1.741	639.88	.8689	.11
7	296.5	302.8	531.3	1248	-1.761	639.78	.8817	.14
8	296.6	321.5	548.6	1224	-1.681	631.48	.9423	.14
9	296.4	320.6	548.5	1188	-1.621	631.05	.9468	.14
10	295.6	340.6	571.9	1236	-1.745	624.28	.9671	.14
11	296.8	342.7	570.4	1248	-1.767	622.95	.9702	.14
12	297.8	360.7	578.1	1200	-1.874	616.35	.9835	.11
13	295.5	380.2	612.7	1176	-1.790	607.88	.9935	.14
14	295.3	393.5	625.5	1176	-1.790	600.68	.9968	.14

*) A/A_0 = Verhältnis der cis-Cycloocten-Konzentrationen
am Ende und zu Beginn der Thermolyse (aus der GC-Analyse)

Tab. 21: Berechnete Daten der Thermolyse von cis-Cycloocten (29b)

Nr.	$t_c / \mu\text{sek}$	f_{cw}	T_{5I} / K	$\ln k_{\text{kor}}$	$\ln k_1 = \ln \left(\frac{[30] k_{\text{kor}}}{\sum [\text{Produkte}]}\right)$
1	1400	.836	1070	5.774	5.624
2	1430	.838	1064	5.743	5.595
3	1410	.835	1052	5.390	5.243
4	1360	.822	1046	5.217	5.094
5	1390	.830	1021	4.424	4.332
6	1410	.839	1014	4.426	4.335
7	1410	.838	1013	4.317	4.222
8	1390	.829	990	3.572	3.494
9	1350	.820	989	3.500	3.428
10	1400	.835	970	2.992	2.882
11	1420	.839	967	2.887	2.812
12	1370	.843	949	2.256	2.256
13	1350	.835	925	1.405	1.405
14	1350	.838	906	.677	.677

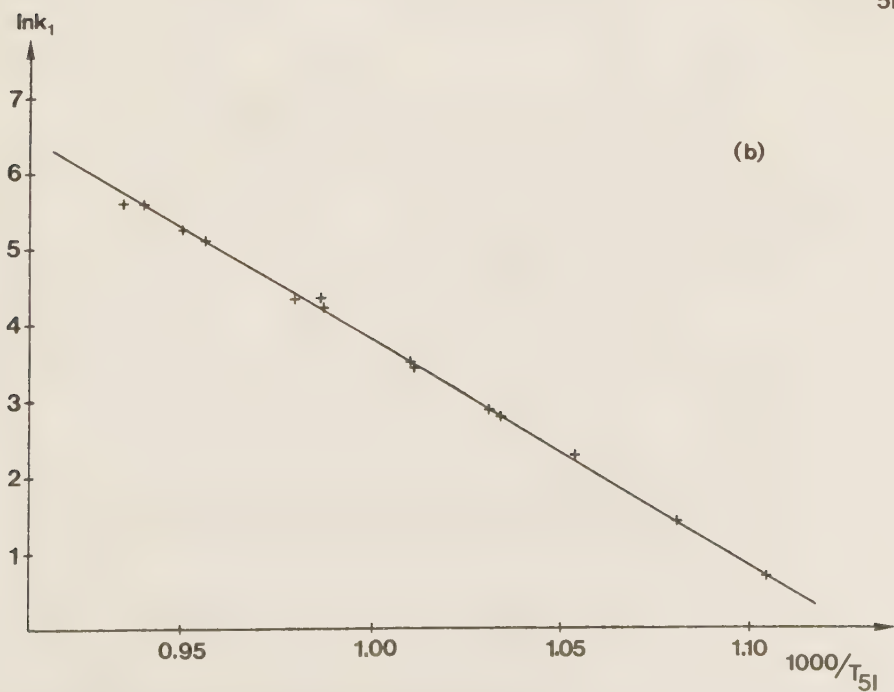
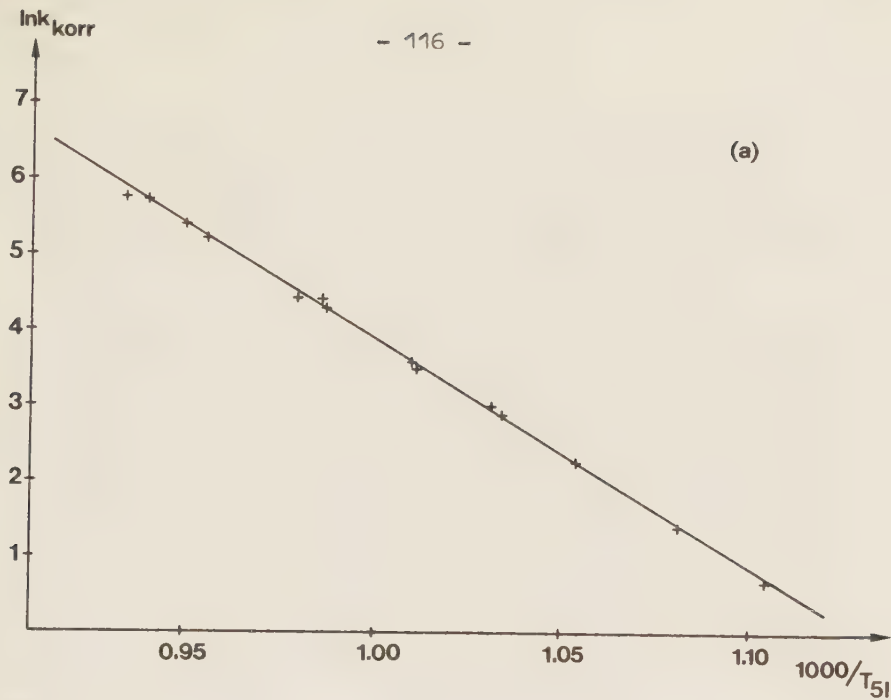


Abb. 20: Arrhenius-Diagramme der Thermolyse
von cis-Cycloocten (29b)

hexans (32) angeht, handelt es sich hierbei um eine 1,3-sigmatrope Reaktion, für die - von einigen Spezialfällen abgesehen - ein nichtkonzertierter Verlauf angenommen wird.

Um die gemessene Aktivierungsschwelle für die geometrische Isomerisierung des trans-Cyclooctens (29a) mit berechneten Werten vergleichen zu können, ist es notwendig, die Aktivierungsparameter auf Standardbedingungen umzurechnen. Dies ist nur möglich, wenn die Schwingungsfrequenzen des Grund- und des Übergangszustandes bekannt sind^{*)}. Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik läßt sich daraus der Schwingungsbeitrag zur Wärmekapazität c_v bestimmen⁶⁰⁾.

$$c_{v,vib} = \sum_{i=1}^s \frac{x^2 e^x R}{(e^x - 1)^2} \quad \text{Gl. 40}$$

mit s = Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade

$x = h\nu_i / kT$, ν_i = Wellenzahl (cm^{-1})

c = Lichtgeschwindigkeit

k = Boltzmann Konstante

h = Plancksches Wirkungsquantum

Außerdem gilt für ein ideales Gas: $c_p - c_v = R$

und für c_p : $c_p = c_{v,trans} + c_{v,rot} + c_{v,vib} + R$

Translations- und Rotationsbeitrag $c_{v,trans}$ und $c_{v,rot}$ betragen für ein nicht-lineares Molekül jeweils $3R/2$.

Daraus folgt:

$$c_p = c_{v,vib} + 4R \quad \text{Gl. 41}$$

^{*)} Herrn Priv.-Doz. Dr. O. Ermer danke ich für die zur Verfügung gestellten Frequenzsätze des Grund- und des Übergangszustandes im trans-Cycloocten.

In Tab. 22 sind die aus Gl. 40 und 41 berechneten c_p -Werte des Grund- und des Übergangszustandes von trans-Cycloocten (29a) bei verschiedenen Temperaturen aufgelistet.

Tab. 22: c_p und c_p^+ als Funktion der Temperatur *)

T/K	$c_p/\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$c_p^+/\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
298	33.06	33.93
300	33.30	34.17
400	45.59	46.07
500	56.74	56.83
600	66.19	65.93
700	74.10	73.56
800	80.77	80.00
900	86.43	85.47

*) c_p^+ = Wärmekapazität des Übergangszustandes

Man kann annehmen, daß sich die Temperaturabhängigkeit von c_p und c_p^+ in diesem Temperaturbereich durch die analytische Form:

$$c_p = a + bT + cT^2$$

mit $a = -11.97$ $b = 0.1720$ $c = -6.977 \cdot 10^{-5}$

bzw. $c_p^+ = a^+ + b^+T + c^+T^2$

mit $a^+ = -9.553$ $b^+ = 0.1661$ $c^+ = -6.747 \cdot 10^{-5}$

beschreiben läßt. Daraus erhält man durch Einsetzen in

$$\Delta H_{21} = H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

und
$$\Delta S_{21} = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT$$

folgende Ausdrücke:³⁵⁾

$$\Delta H_{21} = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

$$\Delta H_{21}^+ = a^+(T_2 - T_1) + \frac{b^+}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c^+}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

$$\Delta S_{21} = a \ln(T_2/T_1) + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2)$$

$$\Delta S_{21}^+ = a^+ \ln(T_2/T_1) + b^+(T_2 - T_1) + \frac{c^+}{2}(T_2^2 - T_1^2)$$

In Abb. 21 werden die Zusammenhänge zwischen der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und den Größen ΔH_{21} und ΔH_{21}^+ verdeutlicht.

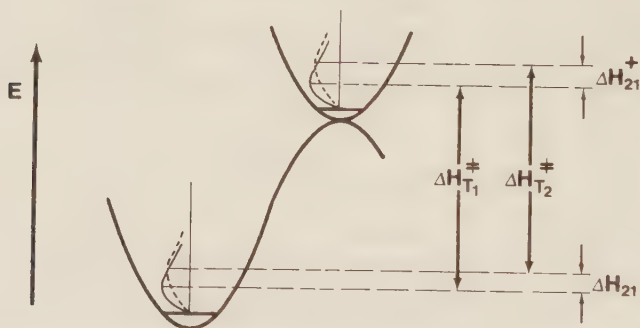


Abb. 21: Energiediagramm der Aktivierungsenthalpien bei den Temperaturen T_1 und T_2 , wobei $T_1 < T_2$ *)

Aus Abb. 21 ergibt sich unmittelbar die Aktivierungsenthalpie und analog dazu auch die Aktivierungsentropie bei der Temperatur T_1 :

$$\Delta H_{T_1}^\ddagger = \Delta H_{T_2}^\ddagger + (\Delta H_{21} - \Delta H_{21}^+)$$

$$\Delta S_{T_1}^\ddagger = \Delta S_{T_2}^\ddagger + (\Delta S_{21} - \Delta S_{21}^+)$$

*) Eingetragen sind die aus dem Boltzmannschen e-Satz resultierenden Energieverteilungen im Grund- und im Übergangszustand bei den Temperaturen T_1 (—) und T_2 (-----).

Für eine Temperatur $T_2 = 868^\circ\text{K}$ und $T_1 = 298^\circ\text{K}$ erhält man:

$$\begin{array}{lll} \Delta H_{21} = 35.73 & \Delta H_{21}^+ = 35.65 & \Delta H_{298}^* = 45.1 \text{ kcal/mol} \\ \Delta S_{21} = 62.04 & \Delta S_{21}^+ = 62.07 & \Delta S_{298}^* = -2.74 \text{ cal/mol K} \end{array}$$

Die Rechnungen zeigen also, daß sich die Aktivierungsparameter ΔH^+ und ΔS^+ mit steigender Temperatur nur unwesentlich verändern, wohingegen sich die Absolutwerte doch beträchtlich voneinander unterscheiden. Dies ist auch zu erwarten, wenn man bedenkt, daß der Schwingungssatz von Grund- und Übergangszustand hauptsächlich um die sogenannte 'kritische' Frequenz differiert, die die Reaktionskoordinate im Übergangszustand darstellt^{*)}. Die Abweichungen liegen innerhalb der auf S. 105 angegebenen Fehlergrenzen, so daß eine Korrektur sich erübrigt.

5.3 Diskussion

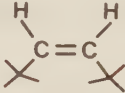
Die Ergebnisse der geometrischen Isomerisierungen aus Kap. 5.2 und 5.3 sind den aus Kraftfeldrechnungen ermittelten Werten in Tab. 23 gegenübergestellt.

Im Gegensatz zum cis-1,2-Di-tert.butylethylen ergibt sich nur beim trans-Cycloocten eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Werten. Wie läßt sich diese Diskrepanz verstehen?

Einmal muß man einräumen, daß zuverlässige Kraftkonstanten für die intermediären Diradikale nicht bekannt sind,

^{*)}Vgl. hierzu Kap. 4.2: 'fall-off'-Korrektur, S. 86

Tab. 23: Berechnete und experimentelle Aktivierungsschwellen^{*)}
der geometrischen Isomerisierung in (28a) und (29a)

Substrat Methode			Lit.
Kraftfeldrechnung	44.77	45.82	61)
" (MM2)	46.53		
Stoßrohrmessung	45.0	52.5	diese Arbeit

^{*)} $\Delta H_{298}^{\ddagger} / \text{kcal mol}^{-1}$

und die Bestimmung der Bildungsenthalpien der Übergangszustände mittels Kraftfeldrechnung daher bereits mit gewissen Unsicherheiten behaftet ist. Dieses Defizit könnte sich grundsätzlich beheben lassen.

Sehr viel gravierender ist der Einwand, daß Kraftfeldrechnungen möglicherweise grundsätzlich ungeeignet sind, Übergangszustände zu beschreiben. In einer Kraftfeldrechnung werden die zu ermittelnden Zustände in bezug auf alle geometrischen Freiheitsgrade minimiert. Ob aber der Übergangszustand dieser Bedingung genügt, ist keineswegs sicher. Es ist kaum anzunehmen, daß bei der geometrischen Isomerisierung des cis-1,2-Di-tert.butylethylens sämtliche 18 C-H-Schwingungen in einer Kombinationsschwingung die Reaktionskoordinate bilden. Selbst wenn eine solche Kombinationsschwingung eine optimale Aktivierungsenergie ermöglicht, handelt es sich nicht notwendigerweise auch um den günstigsten Reaktionskanal. Einzig und allein entscheidend ist die Gibbs-Aktivierungsenergie. Anders ausgedrückt: die Kraftfeldmethode wählt als Übergangszustand

den Punkt niedrigster Enthalpie, ohne dabei die durch den A-Faktor bestimmte Realisierungschance zu berücksichtigen. Die aus Kraftfeldrechnungen abgeleiteten Aktivierungsenthalpien sollten daher grundsätzlich zu klein sein, wobei die Differenz der experimentellen und der berechneten Werte von der Natur des Substrates abhängen sollte. In diesem Zusammenhang wäre es durchaus verständlich, wenn im trans-Cycloocten diese Differenz klein ist. Hier nehmen nur wenige Atome am Reaktionsgeschehen teil. Dagegen bedarf es im cis-1,2-Di-tert.butylethylen einer kooperativen Beteiligung sehr vieler C-H-Bindungen, um das aus dem Kraftfeld berechnete Energieminimum zu verwirklichen.

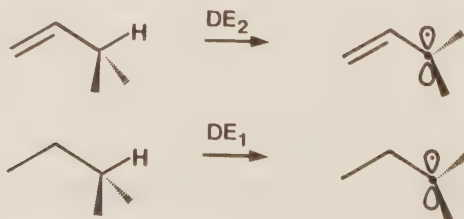
Für eine abschließende Analyse wird es notwendig sein, an sehr viel mehr Beispielen berechnete und experimentelle Aktivierungsenergien zu vergleichen, um zu sehen, ob und in welchem Umfang dynamische Effekte bedeutsam sind.

6. Geometrische Isomerisierung resonanzstabilisierter Olefine

Die Bestimmung der Allyl- und der Propargyl-Resonanzenergie ist nach wie vor Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Gemäß der jeweils verwendeten Bestimmungsmethode wurden in der Vergangenheit diese Größen in unterschiedlicher Weise definiert^{62,63a,b,c}). Unbeschadet dieser Definitionen sollte man als Allyl-Resonanzenergie (ARE) jene Energie bezeichnen, die erforderlich ist, ein Allylradikal aus seiner planaren in eine 90°-Konformation zu bringen, d.h. die Rotationsbarriere des Allylradikals sollte mit der ARE identifiziert werden^{36a,64}).



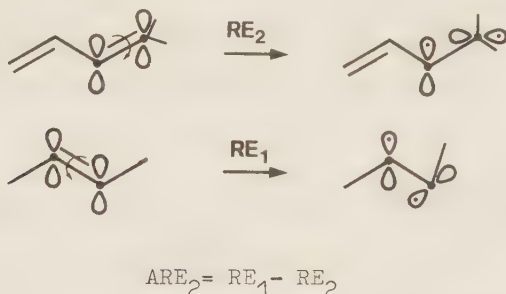
Diese Barriere wurde von Korth, Trill und Sustmann⁶⁵) in einer ESR-spektroskopischen Studie zu 15.7 ± 1.0 Kcal/mol bestimmt. Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten, diesen Wert direkt zu messen, definierten Golden und Benson⁶²) eine andere Energie als ARE, nämlich die Differenz der C-H-Bindungsdissoziationsenergien (BDE) von Propan und Propen.



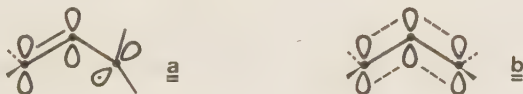
$$\text{ARE}_1 = \text{DE}_1 - \text{DE}_2$$

Diese häufig auch als Allylstabilisierungsenergie (ASE) bezeichnete Energiedifferenz wurde vor allem von Benson⁶⁰⁾ und Tsang⁶⁶⁾ mit Hilfe thermochemischer Methoden bestimmt.

Ein dritter experimenteller Zugang zur ARE leitet sich von den unterschiedlichen Rotationsbarrieren des 2-Butens und seiner Allylderivate ab.

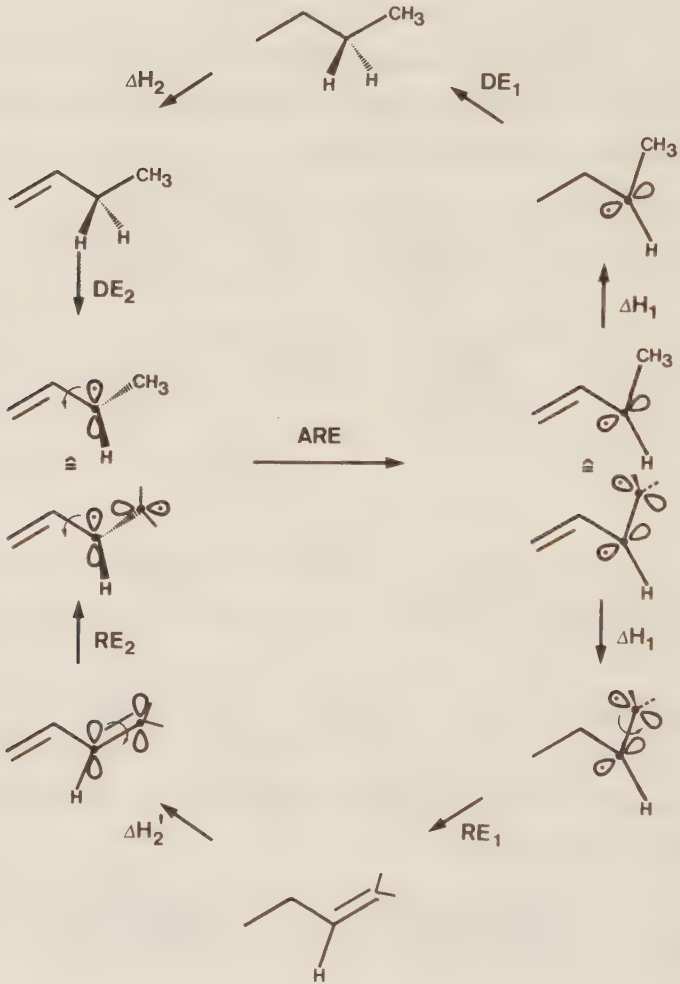


Dieser Weg wurde von Doering und Beasley^{36a)} bei der Thermolyse des trans-1,3,5-Hexatriens beschritten. Sie setzten die Differenz der Aktivierungsenthalpie zum 2-Buten mit der Allyl-Delokalisierungsenergie (ADE) in Beziehung, die als Energiedifferenz der lokalisierten nicht-wechselwirkenden Form (a) gegenüber der delokalisierten Form (b) definiert ist.



In welcher Beziehung stehen nun aber ARE , ARE_1 und ARE_2 zueinander, und wie lassen sie sich vergleichen bzw. ineinander umrechnen? Als Lösungsmöglichkeit bietet sich der in Schema 3 dargestellte Kreisprozeß an.

Schema 3: Verknüpfung der Allyl-Resonanz-
energien in einem Kreisprozeß



Aus dem obigen Schema lassen sich folgende Beziehungen ableiten

$$(RE_1 - RE_2) - (\Delta H_1 - \Delta H_2') = ARE$$

und

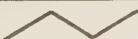
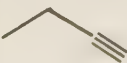
$$(DE_1 - DE_2) - (\Delta H_1 - \Delta H_2) = ARE$$

Dies gilt allerdings nur unter der Annahme, daß der Einfluß der endständigen, orthogonalen $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ -Gruppe auf die Rotationsbarriere der gleiche ist wie der einer CH_3 -Gruppe. Wenn das der Fall ist, unterscheiden sich die von Benson und Doering ermittelten Werte der Allyl-Resonanzenergie um die Differenz der beiden Hydrierwärmen $\Delta H_2 - \Delta H_2'$, wobei der Doering-Wert um diese Differenz erniedrigt ist. Aus den in Tab. 24 aufgeführten Standard-Bildungsenthalpien kann man den Betrag dieser Differenz berechnen:

Butadien: $\Delta H_2 - \Delta H_2' = 3.85 \text{ kcal/mol}$

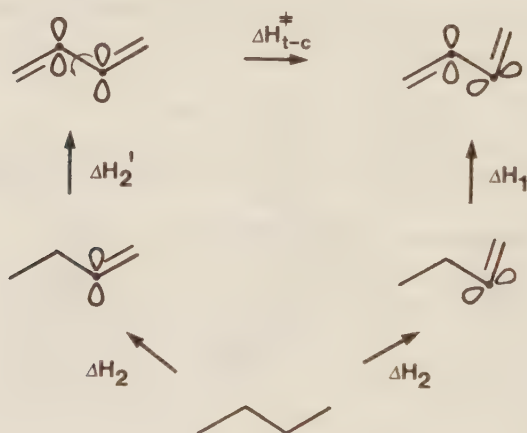
Hexatrien: $\Delta H_2 - \Delta H_2' = 3.77 \text{ kcal/mol}$ (pro Allylgruppe)

Tab. 24: Standard-Bildungsenthalpien einiger C_4 - und C_6 -Moleküle

Substrat	$\Delta H_{f298}^{\circ} / \text{kcal mol}^{-1}$	Lit.
	-30.36	67)
	-0.20	67)
	26.11	67)
	-39.92	67)
	-13.01	67)
	20.11	67)
	39.48	68)
	39.49	67)
	69	69)

Die von Benson definierte ΔH_1 ist nur dann mit der von Sustmann gemessenen ARE identisch, wenn gilt $\Delta H_2 = \Delta H_1$. Das ist aber nicht der Fall. Während ΔH_2 aus experimentellen Messungen bekannt ist, kann ΔH_1 wiederum nur über einen Kreisprozeß abgeleitet werden (vgl. Schema 4).

Schema 4: Zusammenhänge zwischen $\Delta H_2'$, ΔH_2 und ΔH_1



Dabei muß die Annahme gemacht werden, daß der Übergangszustand der s-cis - s-trans-Isomerisierung des 1,3-Butadiens mit dem Übergangszustand der Rotation des Methylallylradi- kals in Schema 3 vergleichbar ist.

Squillacote, Sheridan, Chapman und Anet⁷⁰⁾ bestimmten die Energiebarriere zwischen s-cis- und s-trans-1,3-Buta- dien IR-spektroskopisch ($\Delta H^\ddagger = 3.9 \pm 0.2$ kcal/mol), wohin- gegen die relative Energie der beiden Konformere UV-spek- troskopisch von Mui und Grunwald⁷¹⁾ gemessen wurde ($\Delta H_{520}^0 = 3.02 \pm 0.15$ kcal/mol). Ausgehend vom s-trans-1,3-

Butadien erhält man daher eine Rotationsbarriere von ca.
7 kcal/mol. Daraus folgt:

$$\Delta H_1 = 33.31 \text{ kcal/mol}$$

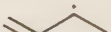
und $\Delta H_1 - \Delta H_2 = 3.16 \text{ kcal/mol}$

Um diesen Betrag sollte der von Sustmann bestimmte Wert größer sein als der von Benson ermittelte Wert, d.h. $ARE_1 \approx 12.5 \text{ kcal/mol}$. Gegenüber dem von Doering gemessenen Wert sollte diese Differenz:

$$\Delta H_1 - \Delta H_2' = 7 \text{ kcal/mol}$$

betragen, d.h. $ARE_2 \approx 8.7 \text{ kcal/mol}$. Dabei darf man annehmen, daß sich die Rotationsbarriere des Methylallylradikals nur unwesentlich von der des Allylradikals unterscheidet⁷²⁾.

Tab. 25: Vergleich mit ARE_1 und ARE_2 (experimentell)

Radikal	D(Radikal-H) *)	$ARE_1 = DE_1 - DE_2$	Lit.
	95.3	10.2- 12.8	73)
	82.5; 85.1		
Substrat	$\Delta H^\ddagger / \text{kcal mol}^{-1} **)$	$ARE_2 = RE_1 - RE_2$	
	43.2		36a)
	42.1		36b)
	44.4		32)
	61.4	8.5- 9.7	74)
	62.5 ***)	9.1- 10.2	

*) Dissoziationsenergie in kcal/mol

**) Aktivierungsenthalpie der geometrischen Isomerisierung

***) Differenz der Bildungsenthalpien von cis- und trans-2-Buten ca. 1.1 kcal/mol⁶⁷⁾

Ein Vergleich mit den in Tab. 25 aufgeführten experimentellen Daten zeigt, daß der oben erläuterte theoretische Ansatz die Verhältnisse richtig beschreibt.

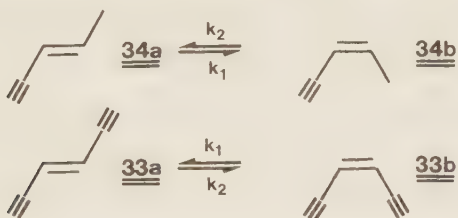
Auch für die Propargyl-Resonanzenergie könnte man ein zu Schema 3 völlig analogen Kreisprozeß angeben. Die jedoch recht unterschiedlichen Angaben zur Bildungswärme des Vinylacetyls machen eine zuverlässige quantitative Aussage unmöglich. So wird u.a. ein Wert von 72.8 kcal/mol angegeben³⁵⁾ der allerdings eine negative Resonanzenergie bedingt und aus diesem Grund nicht in die Datensammlung von Cox und Pilcher⁶⁷⁾ aufgenommen wurde. Der in Tab. 25 aufgeführte Wert von 69 kcal/mol⁶⁹⁾ sollte eher zutreffen, bedarf aber immer noch einer weiteren Überprüfung durch Hydrierwärmemessungen. Daraus erhält man in 1. Näherung für die Differenz der Hydrierwärmern:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1' = 0.65 \text{ kcal/mol}$$

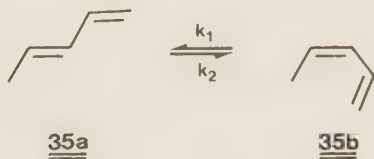
Die aus der geometrischen Isomerisierung abgeleitete PRE_2 sollte also um ca. 0.65 kcal/mol kleiner sein als die aus den C-H-Bindungsdissoziationsenergien bestimmte PRE_1 . VLPP- und Stoßrohr-Experimente von King⁷⁵⁾ und Tsang⁶⁶⁾ machen für die letztgenannte Propargyl-Resonanzenergie PRE_1 einen Betrag von 8.7 kcal/mol wahrscheinlich, so daß man für die geometrische Isomerisierung des Vinylacetyls eine Aktivierungsenergie von ca. 8 kcal/mol erwarten würde. Im Hinblick auf die immer noch relativ hohe Bildungswärme des Vinylacetyls (69 kcal/mol) sollte dieser Wert an der oberen Grenze liegen und eher noch kleiner ausfallen. Theoretische Berechnungen von Staemmler⁷⁶⁾ lieferten tatsächlich einen

erstaunlich niedrigen Wert, der eine entsprechend hohe Aktivierungsenergie für die cis-trans-Isomerisierung impliziert.

Aus diesem Anlaß wurden zwei Derivate des Vinylacetyls, das Pent-3-en-1-in (34) und das Hex-3-en-1,5-diin (33), im Stoßrohr untersucht.



Außerdem sollte zu Vergleichszwecken die thermische cis-trans Isomerisierung des 1,3-Pentadiens (35) wiederholt werden.



6.1 Analyse und Auswertung

Die Analyse erfolgte für alle drei Thermolysen auf einer 70m-Glaskapillarsäule (OV 101, 3ml/min, Strömungsteilung 1:30).

Die Temperatur $T_{5\text{komp}}$ wurde komparativ mit Hilfe der von Chesick und Klump^{34a)} ermittelten Aktivierungsparameter^{*)} aus der parallel laufenden Cycloheptatrien-Toluol Isomerisierung gemäß Gl. 36 bestimmt. Dabei wurde die Temperaturabhängigkeit des A-Faktors nach Gl. 37 berücksichtigt.

Da es sich in allen zu untersuchenden Fällen um reversible Reaktionen 1. Ordnung handelt, hätte die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten dieser Substanzen bekannt sein müssen, um die Auswertung in 'konventioneller' Weise durchführen zu können. Daher wurde nach einem alternativen Auswertungsverfahren gesucht. Hier bot sich die bereits erwähnte Simplex-Optimierung nach Nelder und Mead⁷⁷⁾ an, welche in Abwandlung des Grundverfahrens durch die 'Super-Modified-Simplex' (SMS) Variante nach Routh, Swartz und Denton⁷⁸⁾ ergänzt wurde.

Das Simplex-Verfahren vergleicht die aus der integrierten Gleichung (Gl. 42) reversibler Reaktionen 1. Ordnung ermittelten Konzentrationen mit den experimentellen Daten und versucht, durch gezielte Variation der Arrhenius-Parameter einen 'best-fit' bzw. 'minimum response' zu erhalten.

$$[A]_{\text{ber}} = \frac{(k_1[A]_0 - k_2[B]_0) e^{-(k_1+k_2)t} + k_2([A]_0 + [B]_0)}{k_1 + k_2} \quad \text{Gl. 42}$$

*) Vgl. hierzu Kap. 3.3.3.2, S. 61

mit $k_1 = A_1 \exp(-E_{a1}/RT)$ = Geschwindigkeitskonstante
der Hinreaktion

$k_2 = A_2 \exp(-E_{a2}/RT)$ = Geschwindigkeitskonstante
der Rückreaktion

t = Reaktionszeit

$[A]_0, [B]_0$ = Anfangskonzentrationen

$[A]_{\text{ber}}, [A]_{\text{exp}}$ = berechnete bzw. experimentelle
Endkonzentrationen

Die 'response'-Berechnung erfolgte nach:

$$\text{Resp} = \sum_1^n \left[([A]_{\text{ber}} - [A]_{\text{exp}})^2 + ([B]_{\text{ber}} - [B]_{\text{exp}})^2 \right],$$

wobei n = Zahl der Messungen ist.

Erst wenn sich selbst nach mehrmaligem Anstoßen die
'response'-Werte nicht mehr verbesserten, wurden die
Arrhenius-Parameter als optimiert betrachtet.

Das Verfahren wurde zunächst an einer einfachen $A \rightarrow B$ -
Kinetik getestet. Als Beispiel wurde hierzu die bereits
'konventionell' ausgewertete Thermolyse des cis-6,7-Dimethyl-
3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-diens (A)⁷⁹⁾ gewählt.



Die für die Simplex-Optimierung benötigten Daten wurden der
Dissertation von Wittich entnommen und sind in Tab. 26 auf-
geleitet. Ebenfalls aufgeführt sind die aus der Simplex-
Optimierung berechneten Konzentrationen (in %): Spalte 5
und 7.

Tab. 26: 1. Simplex-Testlauf (Thermolyse von cis-6,7-Dimethyl-3-oxabicyclo[3.2.0]hepta-1,4-dien (A))

Nr.	T/K	t/sek *)	[A] _{exp} **)	[A] _{ber}	[B] _{exp}	[B] _{ber}
	430.36	0	99.96		0.04	
1	"	500	99.52	99.55	0.49	0.45
2	"	3300	97.71	97.30	2.29	2.70
3	"	11600	90.23	90.92	9.77	9.08
4	"	22100	82.73	83.44	17.27	16.56
5	"	32900	75.71	76.40	24.29	23.60
6	"	83800	50.12	50.41	49.89	49.59
7	"	98900	44.75	44.56	55.25	55.44
8	"	111200	40.30	40.30	59.70	59.70
9	"	128100	35.24	35.11	64.76	64.89
10	"	210300	18.05	17.97	81.96	82.03
	440.87	0	99.80		0.20	
11	"	500	98.55	98.59	1.46	1.41
12	"	5700	85.94	86.89	14.06	13.11
13	"	9900	79.39	78.46	20.61	21.54
14	"	12600	73.30	73.47	26.70	26.53
15	"	18900	62.58	63.04	37.42	36.96
16	"	25700	53.42	53.44	46.58	46.56
17	"	33600	44.23	44.11	55.77	55.89
18	"	40600	37.57	37.22	62.42	62.78
19	"	85500	14.16	12.54	85.84	87.46
	450.18	0	99.69		0.31	
20	"	500	96.43	96.69	3.57	3.31
21	"	1700	88.81	89.84	11.19	10.16
22	"	3700	78.56	79.50	21.44	20.50

23	"	6000	68.49	69.06	31.51	30.94
24	"	8700	58.77	58.55	41.23	41.45
25	"	11000	50.56	50.87	49.44	49.13
26	"	13900	42.33	42.61	57.61	57.39
27	"	18700	33.27	31.78	66.73	68.22
28	"	21900	26.14	26.14	73.86	73.86
29	"	25400	22.60	21.11	77.41	78.89
	460.32	0	98.16		1.84	
30	"	500	90.69	90.60	9.31	9.40
31	"	1200	81.63	80.99	18.37	19.01
32	"	1900	72.59	72.40	27.41	27.60
33	"	2800	62.85	62.68	37.15	37.32
34	"	3900	52.72	52.55	47.28	47.45
35	"	5100	43.66	43.36	56.34	56.64
36	"	6400	35.51	35.22	64.49	64.78
37	"	8500	25.36	25.17	74.64	74.83
38	"	10400	18.62	18.58	81.36	81.42
	469.86	0	98.54		1.47	
39	"	1000	67.07	67.28	32.93	32.73
40	"	1500	55.38	55.59	44.62	44.42
41	"	2000	45.50	45.94	54.50	54.07
42	"	2600	36.11	36.54	63.89	63.47
43	"	3100	29.81	30.20	70.19	69.81
44	"	3600	24.63	24.97	75.37	75.04
45	"	4100	21.67	20.64	78.33	79.37
46	"	4800	16.87	15.82	83.13	84.19
	479.92	0	90.84		9.16	
47	"	400	63.04	62.92	36.96	37.08

48	"	800	43.72	43.58	56.29	56.42
49	"	1200	30.05	30.20	69.95	69.80
50	"	1600	20.86	20.93	79.14	79.07
51	"	2000	14.29	14.52	85.71	85.48
	489.96	0	89.63		10.37	
52	"	400	37.80	38.28	62.20	61.72
53	"	750	17.71	18.21	82.29	81.79
54	"	1100	8.28	8.68	91.72	91.32

*) t = Reaktionszeit in Sekunden

**) $[A]_{\text{exp}}$, $[B]_{\text{ber}}$ = experimentelle bzw. aus der Simplex-Optimierung berechnete Konzentrationen an (A) bzw. (B)

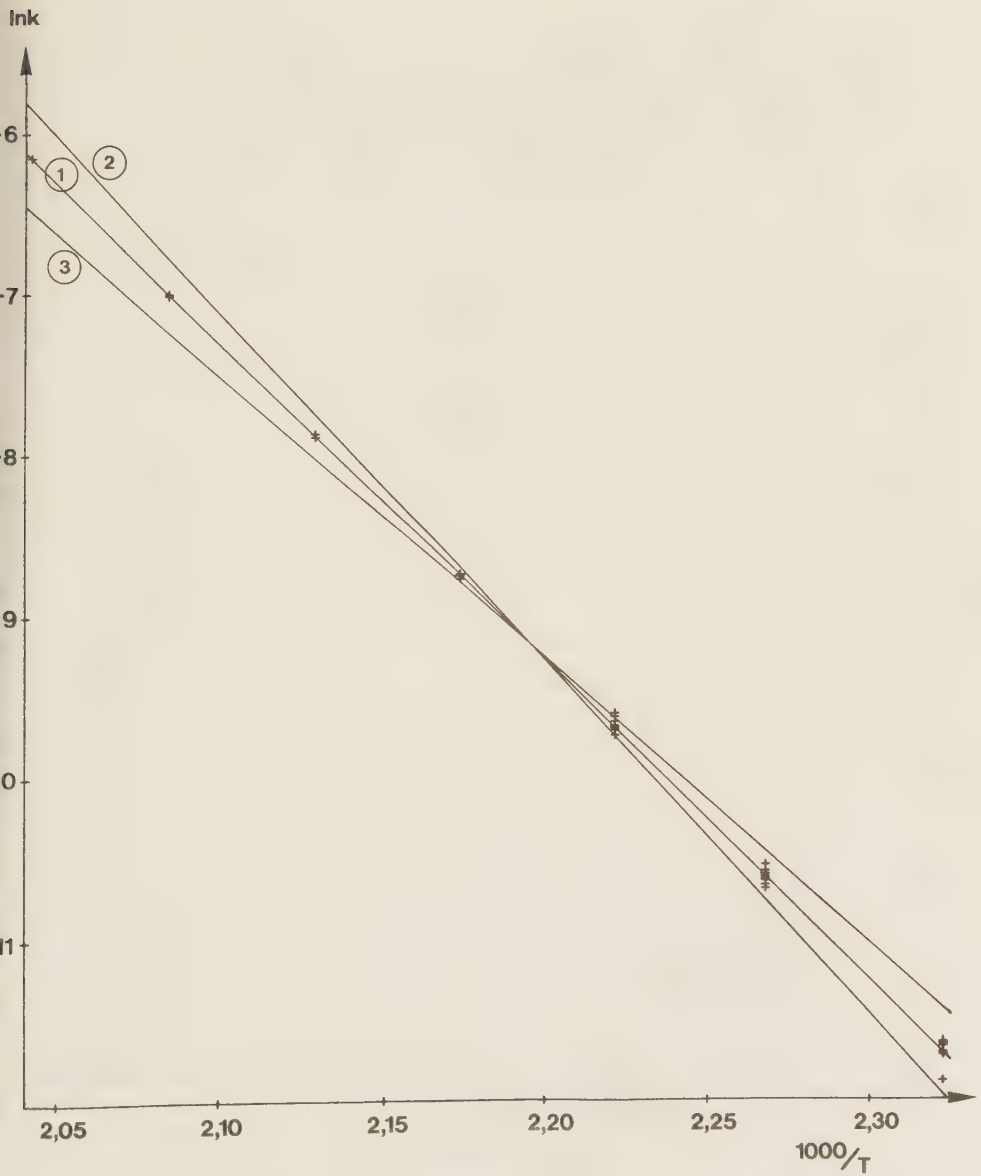


Abb. 22: Arrhenius-Diagramm der Thermolyse von (A) ①;
② und ③ Fehlerrechnung (A→B-Kinetik)

Daraus ergibt sich:

- a) 'Konventionell' ermittelte Aktivierungsparameter⁷⁹⁾
(vgl. Abb. 22, Gerade 1):

$$E_a = 39.39 \pm 0.19 \text{ kcal/mol}$$

$$A = (7.98 \pm 1.87) \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

- b) Aus der Simplex-Optimierung bestimmte Aktivierungsparameter:

$$E_a = 39.10 \pm 0.16 \text{ kcal/mol}$$

$$A = (5.89 \pm 1.45) \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Da sich die 'response'-Berechnung an den Funktionswerten statt den Variablen orientiert, lassen sich die Fehlergrenzen nicht auf einfache Art und Weise festlegen. Der unter b) angegebene Fehler wurde folgendermaßen ermittelt:

- 1) Aus Tab. 26 ist ersichtlich, daß für 9 Meßwerte gilt:

$$|[A]_{\text{exp}} - [A]_{\text{ber}}| \leq 0.1\%$$

Diesen Werten wird der Fehler 0 zugeordnet.

- 2) Die Aktivierungsenergie wird in Schritten von 0.1 kcal/mol nach oben und nach unten variiert, wobei der A-Faktor jeweils neu optimiert wird. Die so bestimmten 'response'-Werte sind in Abb. 23 als Funktion von ΔE_a dargestellt.
- 3) Bei jedem Schritt wird erneut geprüft, ob das unter 1) angeführte Kriterium erfüllt ist. Wenn dies der Fall ist, wird dem Meßwert der Fehler:

$$\Delta E_a \cdot \text{Resp}_0 / \text{Resp}_{\Delta E_a} = \Delta E_a \cdot f$$

zugeordnet. Mit größer werdendem ΔE_a nehmen auch die neu berechneten 'response'-Werte rasch zu (vgl. Abb. 23), so daß der Gewichtungsfaktor f gegen 0 geht.

4) Die Variation wird bis $\Delta E_a = \pm 4$ kcal/mol durchgeführt (vgl. Abb. 23 und Abb. 22, Gerade 2 und 3). In diesem Intervall liegen 53 Meßwerte. Der letzte, noch nicht erfaßte Meßwert besitzt keinen Einfluß mehr auf die Fehlersumme, da der Gewichtungsfaktor f bereits sehr klein ist.

5) Die Standardabweichung wird nach

$$\sigma_{E_a} = \sqrt{\frac{\sum \Delta E_a \cdot f}{n-1}}$$

und

$$\sigma_A = \sqrt{\frac{\sum \Delta A \cdot f}{n-1}}$$

berechnet.

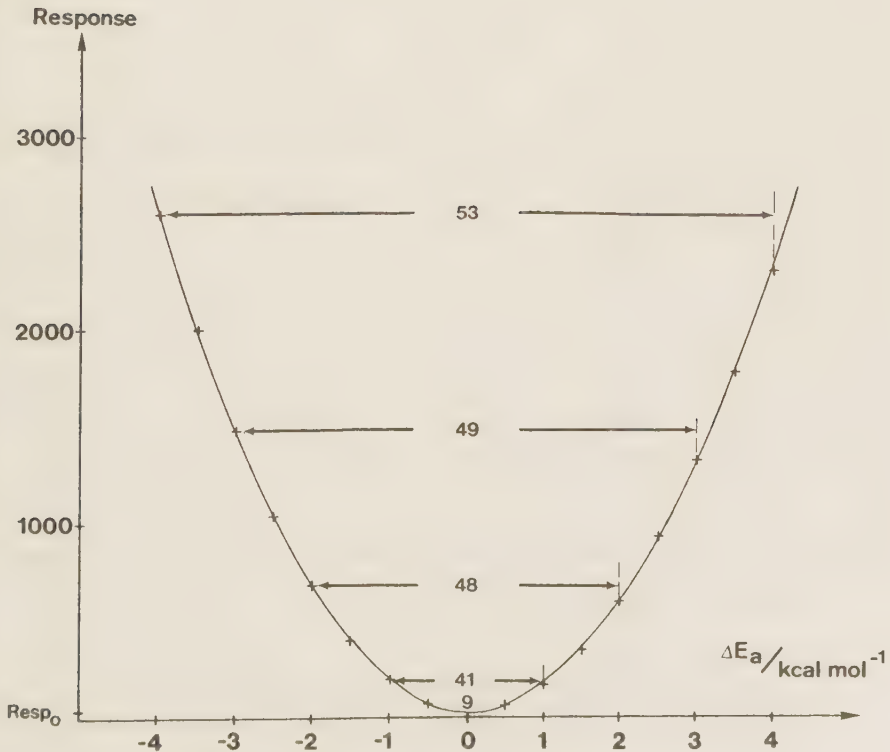


Abb. 23: Diagramm zur Fehlerrechnung (A→B-Kinetik)

6.2 Thermolyse von trans-1,3-Pentadien

Das eingesetzte trans-1,3-Pentadien (35a) enthielt ca. 1.1% cis-Isomer (35b). In dem Temperaturbereich von 874-1059°K wurden 21 Messungen durchgeführt. Die experimentellen Daten sind in Tab. 27, die daraus berechneten in Tab. 28 aufgeführt. Außerdem sind in Tab. 28 (Spalte 6 und 8) die aus der Simplex-Optimierung berechneten Konzentrationen *) den experimentellen Konzentrationen (Spalte 5 und 7) gegenübergestellt. Folgende optimierte Aktivierungsparameter wurden ermittelt:

$$\begin{aligned} (\underline{35b}) \rightarrow (\underline{35a}): A_1 &= 10^{13.6} \text{ s}^{-1} & E_{a1} &= 52.9 \text{ kcal/mol} \\ (\underline{35a}) \rightarrow (\underline{35b}): A_2 &= 10^{13.7} \text{ s}^{-1} & E_{a2} &= 53.5 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Die Fehleranalyse, welche mit einem erheblichen rechnerischen Aufwand verbunden ist, wurde für das trans-1,3-Pentadien (35a) nicht ausgeführt und soll erst in Kap. 6.4 (S. 151) am Beispiel des Pent-3-en-1-ins (34) ausführlich erläutert werden. An dieser Stelle sollte jedoch darauf hingewiesen werden, daß die für den einfachen A—B-Fall dargestellte Fehlerauswertung **) nur bedingt auf den reversiblen A⇌B-Prozeß übertragbar ist. Dies wäre nur dann uneingeschränkt möglich, wenn alle Aktivierungsparameter voneinander unabhängig sind. Da das nicht der Fall ist, muß folgendermaßen vorgegangen werden:

*) Vgl. hierzu Kap. 6.1, S. 131f

**) Vgl. hierzu Kap. 6.1, S. 137f

Tab. 27: Experimentelle Daten der Thermolyse von trans-1,3-Pentadien (25a)

Nr.	T_1/K	p_1/Torr	p_2/Torr	$t_m/\mu\text{sek}$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}/\text{Torr}/\mu\text{sek}$	$V_i/m/\text{sek}$	$(A/A_0)_{\text{Std}}^*)$	%Reaktand/Std in Argon
1	297.7	254.3	476.9	1188	-1.851	666.85	.0733	.18/.15
2	297.1	259.9	483.4	1248	-1.894	658.97	.1091	.18/.15
3	297.9	263.4	484.9	1231	-1.891	659.17	.1299	.18/.15
4	299.0	335.5	560.2	1200	-1.783	655.41	.1806	.19/.15
5	297.7	292.5	517.7	1205	-1.855	650.50	.2280	.18/.15
6	298.1	291.1	518.0	1176	-1.952	647.42	.3116	.18/.15
7	297.6	283.7	506.2	1205	-1.899	648.07	.3117	.18/.15
8	297.4	288.9	512.5	1128	-1.732	642.22	.4224	.18/.15
9	297.3	292.5	517.7	1186	-1.733	643.16	.4764	.18/.15
10	298.5	309.8	532.0	1157	-1.817	637.44	.5701	.19/.15
11	293.5	293.6	520.0	1169	-1.709	639.64	.5761	.19/.15
12	299.0	307.3	532.9	1104	-1.776	635.70	.5891	.19/.15
13	299.0	317.5	541.2	1116	-1.702	619.73	.8035	.19/.15
14	298.9	330.9	556.5	1109	-1.781	620.58	.8526	.19/.15
15	298.7	335.5	560.2	1092	-1.674	614.61	.8967	.19/.15
16	298.3	344.7	567.8	1140	-1.752	611.89	.9311	.19/.15
17	298.3	367.3	592.9	1116	-1.767	604.39	.9583	.19/.15

18	297.1	376.0	603.5	1008	-1.873	601.96	.9963	.18/.15
19	298.4	385.8	613.4	1068	-1.849	601.07	.9742	.19/.15
20	298.2	395.1	619.8	1020	-1.820	593.33	.9843	.19/.15
21	298.3	404.9	635.0	1080	-1.775	591.04	.9888	.19/.15

*) $(A/A_o)_{Std}$ = Verhältnis der Konzentrationen des Reaktionsstandards, Cycloheptatrien, am Ende und zu Beginn der Thermolyse

Tab. 28: Experimentelle und aus der Simplex-Optimierung berechnete Konzentrationen (in %) nach der Thermolyse von trans-1,3-Pentadien (35a)

Nr.	T _{5komp}	f _{cw}	t _{ckorr} *)	[<u>35a</u>] exp	[<u>35a</u>] ber	[<u>35b</u>] exp	[<u>35b</u>] ber
1	1059	.835	1610	35.86	35.75	64.14	64.25
2	1052	.849	1650	33.43	33.48	64.14	64.25
3	1049	.845	1640	32.03	32.20	67.97	67.80
4	1040	.803	1710	29.36	29.14	70.64	70.86
5	1036	.834	1640	26.98	26.90	73.02	73.10
6	1028	.842	1590	22.76	23.17	77.24	76.83
7	1027	.844	1620	23.04	23.07	76.96	76.93
8	1017	.826	1560	18.81	18.77	81.19	81.23
9	1009	.830	1620	16.51	16.53	83.49	83.47
10	1000	.832	1590	13.49	13.48	86.51	86.52
11	999	.830	1600	13.29	13.24	86.71	86.76
12	999	.826	1530	12.92	12.71	87.08	87.29
13	968	.834	1530	6.11	6.31	93.89	93.69
14	956	.833	1530	4.96	4.77	95.04	95.23
15	944	.827	1520	3.58	3.62	96.42	96.38
16	929	.838	1560	2.83	2.79	97.18	97.21
17	913	.836	1530	2.11	2.06	97.89	97.94

18	909	.829	1420	1.90	1.97	98.10	98.03
19	899	.834	1480	1.63	1.61	98.37	98.39
20	885	.831	1430	1.34	1.39	98.66	98.61
21	874	.833	1490	1.21	1.23	98.79	98.77

*) $t_{ckorr} = \frac{t_c}{k_{kor}/k_{exp}} = \frac{t_c}{f_{cw}}$; vgl. hierzu Kap. 2.7, S. 27

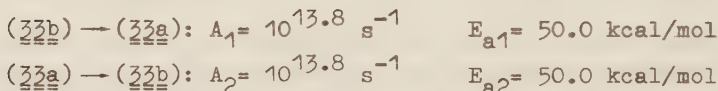
- 1) Zunächst werden alle Aktivierungsparameter analog zum A→B-Fall einzeln in positiver und negativer Richtung variiert. Der jeweilige daraus resultierende 'response'-Wert wird wie in Abb. 23 gegen ΔE_a bzw. ΔA aufgetragen.
- 2) Im Gegensatz dazu wird nun aber nicht versucht, jedem Meßwert einen Fehler zuzuordnen, sondern man betrachtet nur den Gesamtresponse, der bei exaktem streuungsfreien Zusammenhang gleich Null sein sollte.
- 3) Man setzt daher die Minima der Parabeln mit dem 'response'-Wert Null gleich und trägt den experimentell gefundenen Gesamtresponse als Gerade parallel zur x-Achse ein.
- 4) Jede Parabel weist also zwei Schnittpunkte mit dieser Geraden auf, wobei deren Abstände zu $\Delta E_a = 0$ die Fehler in positiver bzw. negativer Richtung widerspiegeln. Da die Parabeln, wie auch Abb. 23 zeigt, nicht symmetrisch verlaufen - dies wäre auch nur bei einer absoluten Gleichverteilung aller Meßwerte zu erwarten - muß eine Mittelung vorgenommen werden, um die Fehlergrenzen des betreffenden Aktivierungsparameters angeben zu können.

Daraus ist ersichtlich, daß Parameter, die nur einen geringen Einfluß auf die 'response'-Berechnung ausüben und daher einen relativ flachen Parabelverlauf aufweisen, mit einem entsprechend großen Fehler behaftet sind *).

*) Vgl. hierzu auch Kap. 6.4: "Thermolyse von trans- und cis-Pent-3-en-1-in", S. 156

6.3 Thermolyse von cis-Hex-3-en-1,5-diin

Das eingesetzte cis-Hex-3-en-1,5-diin (33b) enthielt ca. 1.1% (33a)*). In dem Temperaturbereich von 847- 1052°K wurden 29 Messungen durchgeführt. Die experimentellen Daten sind in Tab. 29, die daraus abgeleiteten in Tab. 30 aufgelistet. Folgende optimierte Aktivierungsparameter wurden bestimmt:



Die Tatsache, daß ca. 1/3 aller Messungen zur Gleichgewichtseinstellung führten (vgl. Tab. 30) und daher keinen zusätzlichen Informationsbeitrag leisten, grenzt die Zahl der für die Fehlerbestimmung verwertbaren Meßwerte erheblich ein. So konnten bei der Variation der 4 Variablen nach der oben beschriebenen Methode mehrere lokale Minima festgestellt werden, die eine eindeutige Festlegung der Fehlergrenzen derzeit unmöglich macht.

Auch ausgehend vom trans-Hex-3-en-1,5-diin (33a) wurden Messungen durchgeführt, die für sich optimiert, innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenzen vergleichbare Aktivierungsparameter lieferte. Probleme traten aber bei dem Versuch auf, die beiden Meßreihen zu vermischen, was theoretisch möglich sein sollte. Daraufhin wurden nur die Messungen mit Umsätzen bis zu 18% betrachtet; erst darüber hinaus gewinnt die Rückreaktion an Bedeutung. So ließ sich $\log k_1$ bzw. $\log k_2$ getrennt gegen $1/T$ auftragen. Ein Vergleich zeigte, daß die

*) Zur Synthese von (33a+b) vgl. EXPERIMENTELLER TEIL, S. 206

Tab. 29: Experimentelle Daten der Thermolyse von cis-Hex-3-en-1,5-diol ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$)

Nr.	T_1/K	p_1/Torr	p_7/Torr	$t_m/\mu\text{sek}$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}/\text{Torr}/\mu\text{sek}$	$V_i/\text{ml}/\text{sek}$	$(A/A_0)_{\text{Std}}^*)$	%Reaktand/Std in Argon
1	300.2	260.9	483.7	1188	-1.848	658.79	.1150	.18/.16
2	300.0	263.0	483.5	1147	-1.598	657.49	.1598	.15/.15
3	301.8	276.2	497.7	1145	-1.819	654.76	.1659	.17/.15
4	300.9	277.7	496.4	1171	-1.774	650.55	.2223	.18/.16
5	302.2	278.7	495.4	1109	-1.722	647.33	.2482	.17/.15
6	300.4	271.5	492.0	1188	-1.795	650.59	.2594	.18/.16
7	298.6	280.7	506.2	1219	-1.765	646.00	.2841	.17/.15
8	297.1	286.1	511.0	1152	-1.768	647.77	.3268	.16/.15
9	301.6	292.1	512.5	1188	-1.899	646.93	.3718	.17/.15
10	298.4	292.2	516.4	1159	-1.728	641.38	.4045	.17/.15
11	302.0	285.0	504.2	1171	-1.694	646.33	.4062	.17/.15
12	300.4	302.2	526.1	1080	-1.669	636.18	.5948	.14/.15
13	298.8	310.3	538.9	1140	-1.671	632.42	.6205	.17/.15
14	299.0	302.6	529.3	1152	-1.742	627.83	.6497	.17/.15
15	298.1	306.6	533.2	1157	-1.645	601.65	.6911	.17/.15
16	299.3	333.1	560.4	1128	-1.721	621.57	.8307	.15/.15
17	299.6	341.3	565.7	1114	-1.697	621.56	.8479	.15/.15

18	299.3	322.3	545.3	1140	-1.650	620.82	.8483	.15/.15
19	299.7	346.5	571.3	1080	-1.654	613.25	.9080	.15/.15
20	298.6	353.1	575.2	1068	-1.680	612.55	.9090	.14/.15
21	297.0	377.0	600.1	1080	-1.852	600.93	.9699	.16/.15
22	300.4	384.5	604.4	1039	-1.764	599.01	.9771	.17/.15
23	300.0	388.3	612.4	1044	-1.714	596.27	.9784	.14/.15
24	297.0	406.1	636.8	1020	-1.848	588.49	.9884	.16/.15
25	301.8	408.5	637.2	1027	-1.699	589.86	.9893	.17/.15
26	299.4	397.3	625.2	1073	-1.766	584.91	.9904	.14/.15
27	301.2	408.4	631.0	986	-1.628	586.47	.9924	.17/.15
28	297.3	427.4	655.1	1022	-1.731	583.66	.9948	.16/.15
29	300.8	421.6	644.7	1090	-1.791	579.95	.9957	.17/.15

*) $(A/A_0)_{\text{Std}}$ = Verhältnis der Konzentrationen des Reaktionsstandards, Cycloheptatrien, am Ende und zu Beginn der Thermolyse

Tab. 30: Experimentelle und aus der Simplex-Optimierung berechnete Konzentrationen (in %) nach der Thermolyse von cis-Hex-3-en-1,5-diin (33b)

Nr.	T _{5komp}	f _{cw}	t _{ckorr} ^{*)}	[<u>33a</u>] exp	[<u>33b</u>] ber	[<u>33a</u>] exp	[<u>33a</u>] ber
1	1052	.841	1600	49.14	49.33	50.86	50.67
2	1045	.815	1570	49.14	49.38	50.86	50.62
3	1045	.831	1600	49.10	49.37	50.90	50.63
4	1038	.833	1590	49.44	49.47	50.56	50.53
5	1037	.825	1530	49.58	49.53	50.42	50.47
6	1033	.840	1600	49.56	49.59	50.44	50.41
7	1030	.840	1640	49.66	49.67	50.33	50.33
8	1026	.827	1590	50.04	49.95	49.96	50.05
9	1021	.842	1600	50.54	50.32	49.46	49.68
10	1018	.829	1590	51.15	50.68	48.85	49.32
11	1017	.829	1600	50.94	50.77	49.06	49.23
12	999	.816	1520	55.11	55.12	44.89	44.88
13	994	.824	1580	56.23	56.27	43.77	43.73
14	991	.840	1560	57.57	57.54	42.43	42.46
15	985	.830	1590	59.66	59.65	40.34	40.35
16	961	.829	1560	71.31	71.38	28.69	28.62
17	957	.822	1560	73.22	73.32	26.78	26.68

18	956	.830	1570	73.29	73.69	26.71	26.31
19	940	.821	1510	81.72	81.41	18.28	18.59
20	939	.819	1510	81.68	81.77	18.32	18.23
21	903	.838	1490	92.21	92.20	7.79	7.80
22	895	.827	1460	93.74	93.63	6.26	6.37
23	894	.826	1470	94.18	93.96	5.82	6.04
24	877	.834	1420	96.03	95.97	3.97	4.03
25	873	.824	1450	96.56	96.30	3.44	3.70
26	870	.843	1470	96.85	96.64	3.15	3.36
27	865	.815	1410	97.00	96.86	3.00	3.14
28	853	.824	1450	97.52	97.53	2.48	2.47
29	847	.846	1480	97.63	97.69	2.37	2.31

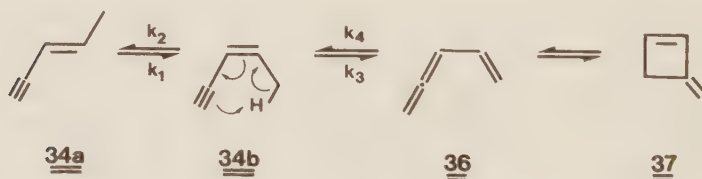
*) $t_{\text{ckorr}} = \frac{t_c}{f_{cw}}$; vgl. hierzu Kap. 2.7, S. 27

beiden Geraden geringfügig voneinander abweichen, was im Prinzip nur durch einen systematischen Fehler im analytischen Teil des Experimentes bedingt sein kann. Dieses Erkenntnis ist vor allem mit Hinblick auf noch kompliziertere Systeme bedeutsam, die keine weiteren Überprüfungs-möglichkeiten mehr bieten. Ein höherer Aufwand bei der Analyse der einzelnen Proben - insbesondere in der vorbereitenden Phase - scheint in diesen Fällen notwendig zu sein.

6.4 Thermolyse von trans- und cis-Pent-3-en-1-in

Ein Gemisch von trans- und cis-Pent-3-en-1-in (34a) und (34b) wurde nach einer Vorschrift von Allen und Whiting⁸⁰⁾ über eine Reformatsky-Reaktion hergestellt^{*)}. Nach einer gaschromatographischen Trennung enthielt das trans-Produkt ca. 1% des cis-Isomer, das cis-Produkt ca. 0.7% des trans-Isomer und ca. 0.5% (36).

In einem Temperaturbereich von 887- 1032°K wurden 32 Messungen durchgeführt, deren Daten in Tab. 31 und 32 zusammengefaßt sind. Dabei konnte neben der geometrischen Isomerisierung die Bildung von zwei weiteren Produkten beobachtet werden. Durch Vergleich mit authentischem Material konnte eines der Produkte als 1,2,4-Pentatrien (36) identifiziert werden (1,5-H-Verschiebungsprodukt).



Wie Kontrollversuche bewiesen, wird das zweite Produkt in einer Folgereaktion aus (36) gebildet. Es liegt daher nahe zu vermuten, daß es sich hierbei um das elektrocyclische Ringschlußprodukt, Methylencyclobuten (37)⁸¹⁾, handelt. Um die Auswertung zu vereinfachen, wurde der Produktanteil von (37) zu (36) addiert. Das obige Reaktionsschema reduziert sich daher auf zwei aufeinanderfolgende reversible Reaktionen 1. Ordnung, deren Aktivierungsparameter durch ein achtdimen-

^{*)}Vgl. hierzu EXPERIMENTELLER TEIL, Kap. 10.5, S. 212

Tab. 31: Experimentelle Daten der Thermolyse von cis- und trans-Pent-3-en-1-in (C_5H_8) und (C_5H_8)

Nr.	T_1/K	p_1/Torr	p_2/Torr	$t_m/\mu\text{sek}$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}/\text{Torr}/\mu\text{sek}$	$V_1/\text{ml}/\text{sek}$	$(A/A_0)_{\text{Std.}}^*)$	%Reaktand/Std. in Argon
1	294.6	271.8	494.9	1169	-1.791	649.10	.2707	.12/.11
2	295.0	267.9	489.9	1236	-1.802	649.20	.2948	.12/.10
3	295.1	282.0	504.8	1188	-1.843	640.33	.4175	.12/.11
4	295.8	286.6	507.3	1118	-1.705	642.24	.4526	.12/.11
5	295.0	279.4	504.1	1183	-1.711	640.29	.4602	.12/.10
6	295.2	284.8	505.1	1152	-1.729	640.39	.4722	.12/.11
7	295.8	289.8	511.9	1094	-1.727	636.70	.5376	.12/.11
8	295.2	291.9	514.2	1166	-1.700	638.89	.5662	.12/.11
9	295.7	281.9	502.3	1157	-1.684	637.48	.5824	.12/.11
10	294.9	299.9	523.0	1126	-1.731	634.49	.6126	.12/.11
11	295.2	294.8	516.9	1123	-1.712	637.03	.6097	.12/.11
12	295.0	298.0	521.1	1116	-1.710	633.16	.6518	.12/.11
13	295.2	302.8	529.2	1116	-1.869	631.87	.6741	.13/.11
14	295.9	295.2	515.8	1044	-1.585	630.77	.6953	.12/.11
15	294.9	315.3	542.3	1140	-1.892	627.15	.7124	.13/.11
16	295.8	310.5	533.7	1118	-1.733	627.92	.7599	.12/.11
17	294.7	315.8	541.3	1140	-1.783	626.91	.7608	.12/.11

18	294.9	309.2	533.6	1056	-1.688	619.42	.8084	.12/.11
19	295.1	324.9	553.0	1104	-1.688	623.75	.8409	.12/.11
20	294.7	323.0	547.1	1128	-1.767	620.67	.8599	.12/.11
21	295.2	326.3	549.6	1109	-1.654	615.97	.8943	.12/.11
22	295.0	334.4	558.3	1094	-1.707	615.7	.8953	.12/.10
23	294.7	330.8	552.3	1123	-1.673	616.36	.8978	.12/.11
24	294.7	342.3	564.9	1032	-1.769	614.53	.9085	.12/.11
25	295.1	329.4	553.6	1109	-1.710	615.09	.9079	.12/.11
26	294.7	335.9	560.7	1128	-1.656	614.35	.9185	.12/.11
27	295.0	340.9	566.8	1099	-1.728	604.99	.9388	.12/.11
28	295.0	353.9	580.1	1044	-1.721	608.93	.9399	.12/.11
29	295.8	353.0	577.3	1121	-1.762	607.63	.9474	.12/.11
30	294.8	360.9	585.0	1080	-1.770	603.93	.9662	.12/.11
31	295.8	370.3	593.7	1087	-1.794	594.48	.9788	.12/.11
32	294.8	377.7	602.8	1051	-1.784	596.93	.9823	.12/.11

*) $(A/A_0)_{Std}$ = Verhältnis der Konzentrationen des Reaktionsstandards, Cycloheptatrien, am Ende und zu Beginn der Thermolyse

Tab. 32: Experimentelle und aus der Simplex-Optimierung berechnete Konzentrationen (in %) nach der Thermolyse von cis- und trans-Pent-3-en-1-in (34b) und (34a)

Nr.	T _{5komp}	f _{CW}	t _{ckorr}	[34a] _{exp}	[34a] _{ber}	[34b] _{exp}	[34b] _{ber}	[36] _{exp}	[36] _{ber}
1	1032	.832	1570	8.73	8.51	64.53	66.86	26.73	26.63
2	1028	.843	1640	86.34	87.58	10.68	10.42	2.98	2.00
3	1017	.843	1580	90.46	90.71	7.85	8.10	1.69	1.19
4	1013	.819	1530	5.38	5.44	74.99	75.28	19.63	19.28
5	1012	.833	1590	91.51	91.72	7.12	7.31	1.37	0.97
6	1011	.828	1560	91.70	92.05	6.93	7.05	1.37	0.90
7	1005	.823	1520	4.29	4.53	79.23	78.90	16.48	16.57
8	1000	.826	1580	93.63	93.83	5.46	5.59	0.91	0.58
9	998	.830	1560	3.93	4.21	81.27	82.12	14.80	14.67
10	995	.824	1550	92.19	92.45	5.13	5.34	2.68	2.21
11	995	.822	1540	94.38	94.63	4.84	4.92	0.78	0.45
12	991	.824	1530	3.47	3.54	84.38	83.95	12.15	12.52
13	988	.835	1510	95.39	95.51	4.02	4.16	0.58	0.32
14	986	.807	1470	2.64	2.85	86.28	86.08	11.08	11.07
15	982	.839	1540	93.74	93.84	3.91	4.11	2.35	2.05
16	975	.826	1540	2.29	2.57	88.77	88.42	8.95	9.01
17	974	.831	1560	2.26	2.44	89.09	88.65	8.66	8.91

18	963.	.824	1460	94.81	94.97	2.92	3.08	2.28	1.95
19	958	.818	1530	97.55	97.64	2.21	2.27	0.24	0.10
20	953	.832	1540	1.53	1.59	92.90	92.91	5.57	5.50
21	944	.824	1530	98.04	98.15	1.72	1.79	0.24	0.06
22	944	.824	1510	98.10	98.16	1.69	1.78	0.21	0.06
23	942	.825	1540	1.25	1.17	94.47	94.30	4.28	4.53
24	940	.818	1440	1.18	1.36	94.80	94.79	4.02	3.85
25	939	.829	1520	98.16	98.30	1.63	1.65	0.21	0.05
26	934	.824	1560	1.13	1.02	95.17	95.13	3.70	3.85
27	926	.836	1510	1.07	1.08	96.17	96.04	2.76	2.88
28	925	.818	1460	1.16	1.06	96.17	96.21	2.67	2.73
29	920	.833	1530	0.93	1.06	96.43	96.36	2.64	2.58
30	907	.830	1490	0.85	0.83	97.08	97.28	2.07	1.88
31	893	.841	1490	0.74	0.85	97.70	97.72	1.56	1.43
32	887	.829	1470	0.70	0.73	97.77	98.03	1.53	1.24

sionales Simplex-Programm optimiert wurden. Die Konzentrationen $[34a]_{\text{ber}}$, $[34b]_{\text{ber}}$ und $[36]_{\text{ber}}$ (vgl. Tab. 32) wurden aus den entsprechenden Differentialgleichungen⁸²⁾ durch numerische Integration nach dem Runge-Kutta-Verfahren⁸³⁾ evaluiert. Dabei wurde eine konstante Schrittzahl von 20 gewählt. Das Schritintervall ergibt sich aus $t_{\text{ckorr}}/20$. Eine erhöhte Schrittzahl zeigte keinen Einfluß auf das Ergebnis der Integration. Die Simplex-Optimierung lieferte folgende Arrhenius-Parameter:

$$\begin{array}{lll} k_1: & E_{a1} = 58.5 \pm 0.25 \text{ kcal/mol} & A = (2.23 \pm 0.26) \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \\ k_2: & E_{a2} = 57.6 \pm 0.5 \text{ kcal/mol} & A = (1.06 \pm 0.18) \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \\ k_3: & E_{a3} = 47.3 \pm 0.45 \text{ kcal/mol} & A = (2.42 \pm 0.29) \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \\ k_4: & E_{a4} = 47.6 \pm 1.75 \text{ kcal/mol} & A = (1.96 \pm 1.65) \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \end{array}$$

Die oben angegebenen Fehler ergaben sich, wie bereits in Kap. 6.2 und 6.3 besprochen, aus der getrennten Variation aller 8 Variablen. In Tab. 35 sind die dabei erzielten 'response'-Werte aufgelistet. Abb. 26 veranschaulicht noch einmal die unterschiedliche Empfindlichkeit dieser Werte gegenüber einer Änderung von E_a . Wie dies zu erwarten ist, zeigt vor allem die Rückreaktion von (36) nach (34b) eine geringe Sensitivität, und ist deshalb mit einem großen Fehler behaftet.

Tab. 33: Fehler-Analyse der aus der Simplex-Optimierung berechneten Aktivierungsparameter

%Änderung E_a	A	Response								Richtung *)
		E_{a1}	E_{a2}	E_{a3}	E_{a4}	A_1	A_2	A_3	A_4	
0.4/ 4.0		14.12	7.40	7.31	6.73	6.81	7.57	7.12	7.07	pos.
		10.58	10.09	9.19	7.42	8.71	6.89	8.58	6.84	neg.
0.8/ 8.0		31.24	10.75	10.02	6.65	8.28	9.02	8.62	7.21	pos.
		26.62	17.29	13.93	8.17	12.28	7.67	12.23	6.76	neg.
1.2/12.0		56.91	16.49	15.31	6.68	11.25	11.19	11.40	7.38	pos.
		55.70	29.13	20.96	9.30	17.72	9.20	18.11	6.69	neg.
1.6/16.0		89.62	24.12	23.38	6.80	15.64	14.08	15.38	7.56	pos.
		98.24	46.08	30.06	10.94	25.13	11.49	26.43	6.65	neg.

*) $V_{gl.}$ hierzu Abb. 24; Änderung der Aktivierungsparameter in positiver oder negativer Richtung

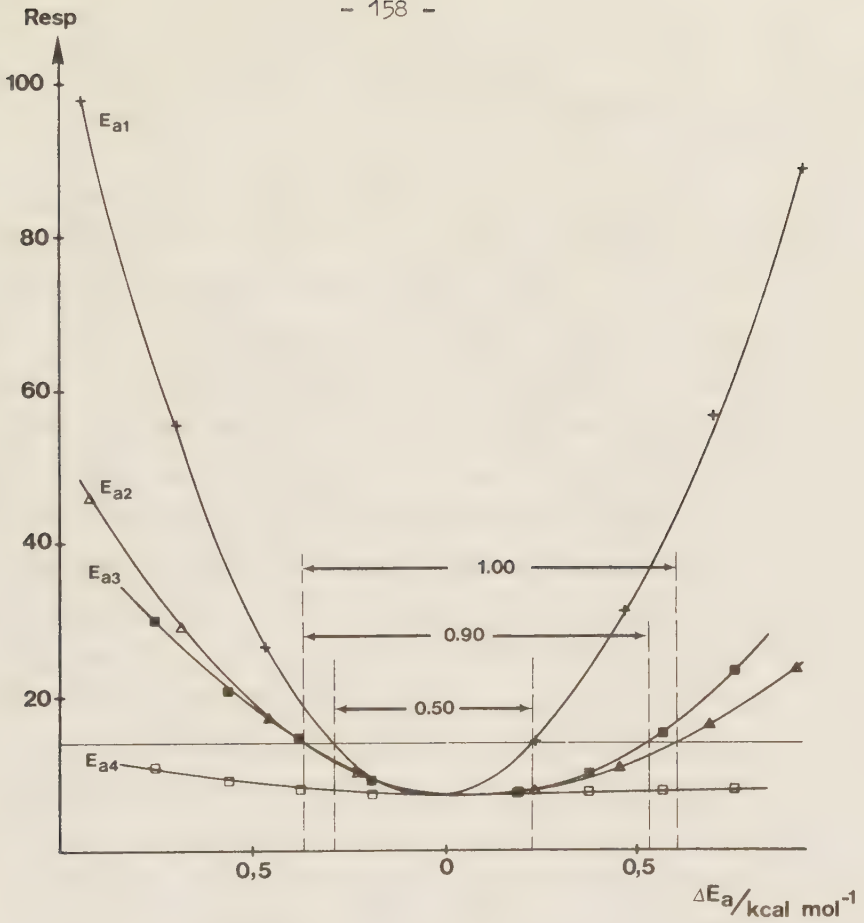


Abb. 24: Diagramm zur Fehlerrechnung ($A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ -Kinetik)

6.5 Diskussion

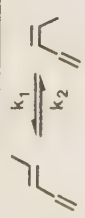
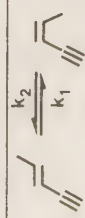
Die Ergebnisse der Thermolysen von 1,3,5-Hexatrien^{*)}, von 1,3-Pentadien (35), von Hex-3-en-1,5-diin (33) und von Pent-3-en-1-in (34) sind zusammen mit den aus der Literatur bekannten Werten in Tab. 34 aufgeführt.

Die in den Spalten 6 und 7 angegebenen Differenzen der Aktivierungsenthalpien zum trans-2-Buten bzw. cis-2-Buten sind identisch mit der Allyl-Resonanzenergie ARE_2 bzw. mit der Propargyl-Resonanzenergie PRE_2 . Ein Vergleich mit den zu Beginn dieses Kapitels angeführten Erwartungswerten von 8.7 kcal/mol für ARE_2 (vgl. S. 128) und 8.0 kcal/mol (vgl. S. 129) für PRE_2 deutet an, daß die dort erläuterte theoretische Ableitung die experimentellen Gegebenheiten der geometrischen Isomerisierung richtig beschreibt. Um diese Theorie weiter zu untermauern, wären insbesondere Hydrierwärmemessungen des Vinylacetyls, des cis- und trans-Hex-3-en-1,5-diins (33b) und (33a) und des cis- und trans-Pent-3-en-1-ins (34b) und (34a) notwendig.

Ein Aspekt ist bei der geometrischen Isomerisierung des trans-1,3,5-Hexatriens und des cis- und trans-1,3-Pentadiens (35b) und (35a) bisher unerwähnt geblieben. Es ist durchaus nicht gesichert, daß die Reaktion über einen diradikalischen Übergangszustand verläuft. Möglich wäre vielmehr auch eine Isomerisierung über das jeweils entsprechende Cyclobutenderivat (38) und (39). Diese Alternative wird auch ausführlich von Frey, Lamont und Walsh⁸⁴⁾ diskutiert und kann als möglicher Reaktionsweg nicht ausgeschlossen werden.

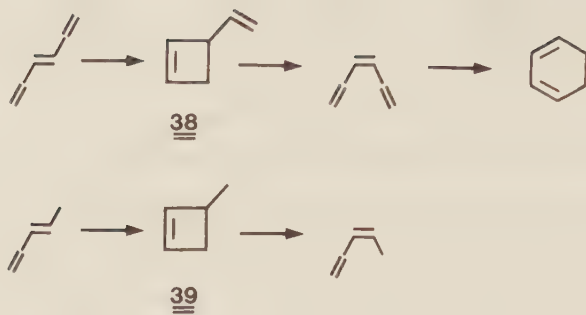
^{*)}Vgl. hierzu Kap. 3.3.3.3, S. 64

Tab. 34: Aktivierungsenergien und A-Faktoren geometrischer Isomerisierungen mit Stabilisierungsmöglichkeiten durch Allyl- bzw. Propargylresonanz

Isomerisierung	T-Bereich/K	E _a /kcal mol ⁻¹	log A	ΔH [‡]	ΔΔH [‡] *)	ΔΔH [‡] **)	Lit.
	533- 573	k: 44.3 [±] 1.2	12.9 [±] .5	43.2	9.7		36a)
	588- 640	43.33 [±] .5	12.65 [±] .2	42.1	10.2		36b)
	556- 606	45.53 [±] .2	13.44 [±] .1	44.4	9.1		32)
	820- 953	44.1 [±] .7	13.2 [±] .2	42.3	10.1		diese Arbeit
	647- 677	k ₁ : 52.1 [±] .6 k ₂ : 52.6 [±] .6	13.49 [±] .19 13.30 [±] .19	50.8 51.3	9.9	10.6	84)
	1000- 1150	k ₁ : 53.0 [±] 2.0	13.6 [±] .3	50.9		8.4	85)
	874- 1059	k ₁ : 52.9 k ₂ : 53.5	13.6 13.7	51.0 51.6	9.0	8.5	diese Arbeit
	847- 1052	k ₁ : 50.0 k ₂ : 50.0	13.8 13.8	48.1 48.1	7.7	6.7	diese Arbeit
	887- 1032	k ₁ : 58.5 [±] .25 k ₂ : 57.6 [±] .5	14.3 [±] .05 14.0 [±] .1	56.6 55.7	5.9	5.7	diese Arbeit

*) Differenz der Aktivierungsenthalpien in bezug auf trans-2-Buten (ΔH[‡] = 62.5⁷⁴)/ kcal mol⁻¹

**) Differenz der Aktivierungsenthalpien in bezug auf cis-2-Buten (ΔH[‡] = 61.4, vgl. Fußnote S. 128)



Abschließend soll noch einmal auf das hier erläuterte Simplex-Auswertungsverfahren eingegangen werden. Gegenüber der 'konventionellen' Auswertung, in der der k-Wert ermittelt und anschließend logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen wird, werden beim Simplex-Verfahren die Meßwerte ohne vorherige mathematische Glättung verwendet. Das bedeutet, daß dieses Verfahren doch erheblich größere Anforderungen an die Präzision und die Reproduzierbarkeit der Messungen stellt. Darauf sind nicht zuletzt die in Kapitel 6.3 (S. 145) angesprochenen Schwierigkeiten zurückzuführen. Im 'statischen' System besteht die Möglichkeit diese Genauigkeit durch zeitabhängige Beobachtung des Umsatzes zu erreichen, wohingegen bei der Stoßrohr-Thermolyse die Reaktionszeit nur in sehr begrenztem Umfang variiert werden kann. Trotzdem zeigen aber die hier vorliegenden Untersuchungen, daß in Verbindung mit der 'komparativen' Technik die Untersuchung komplexer organischer Reaktionen durchaus realisierbar ist.

7. Zur Chemie der Ethylene

Schon seit langem ist bekannt, daß im Alkylcarben der allgemeinen Form:



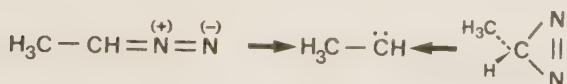
1,2-Wasserstoff-Wanderungen einen möglichen Reaktionsweg darstellen⁸⁶⁾. So fanden beispielsweise Shechter und Friedman⁸⁷⁾ im Jahre 1959, daß aus Isopropylcarben in der Hauptsache Propylen gebildet wird:



Die einfachste denkbare Reaktion ist die Methylcarben-Ethylen Isomerisierung:



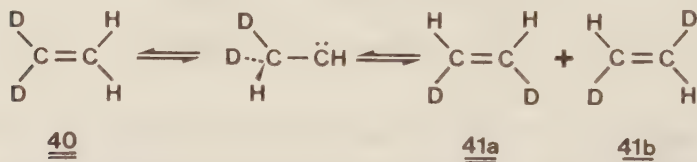
die von Frey^{88a,b)} und Kistiakowsky⁸⁹⁾ über die Photolyse von Diazomethan und Methyl Diazirin durchgeführt wurde:



Obwohl Acetylen ebenfalls gebildet wurde, konnte ge-

zeigt werden, daß dies aus dem angeregten Ethylen, nicht aber aus dem Methylcarben selbst entsteht.

Der umgekehrte Reaktionsweg, in dem ausgehend von Ethylen eine 1,2-Wasserstoff-Wanderung stattfindet, kann nur durch Deuteriummarkierung erkennbar gemacht werden:



Jüngste unter hohem Aufwand von Schleyer⁸⁹⁾ durchgeführte Berechnungen deuteten an, daß die Aktivierungsenergie der 1,2-Wasserstoff-Wanderung in der Größenordnung der cis-trans-Isomerisierung liegen sollte, für die Douglas, Rabinovitch und Looney⁹⁰⁾ in einem Temperaturbereich von 700- 850°K Arrhenius-Parameter von $\log A = 13.0$ und $E_a = 65.0$ kcal/mol bestimmen konnten. Von einem Isotopenaustausch, der in anderen Studien große Bedeutung besitzt^{91,92)} und für den eine Aktivierungsenergie von ca. 32 kcal/mol ermittelt wurde⁹²⁾, wird nur als Nebenreaktion berichtet.

Als weitere Pyrolyseprodukte wurden von Skinner und Sokoloski: Acetylen, 1,3-Butadien und Wasserstoff⁹³⁾, von Gay, Kern, Kistiakowsky und Niki: Acetylen, Wasserstoff und Vinylacetylen⁹¹⁾ beobachtet.

Die publizierten Aktivierungsenergien der Ethylen-Thermolyse^{91,92,93,94a-c)} umfassen einen Bereich von 40-74 kcal/mol, während die aus Stoßrohrexperimenten ermittelten Werte für verdünnte Ethylenmischungen in Argon in einem Be-

reich von 45- 55 kcal/mol liegen^{92,93}). Die Tatsache, daß trotz dieser tief liegenden Reaktionskanäle die cis-trans-Isomerisierung beobachtet werden konnte, deuten Skinner, Sweet und Davis⁹²) als Ausdruck eines Reaktionsweges über ein 'freies' Radikal. Benson und Haugen⁹⁵) gelangten bei der Durchführung der Ethylen-Pyrolyse zu dem Schluß, daß dieser Reaktionsweg vor allem im unteren Temperaturbereich bevorzugt sein sollte, wohingegen bei hohen Temperaturen die Abspaltung von molekularem Wasserstoff überwiegt.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun geprüft werden, ob bei der Pyrolyse von cis- und trans-1,2-Dideuteroethylen (41a) und (41b) bzw. 1,1-Dideuteroethylen (40) jeweils nur das entsprechende 1,2-Wasserstoffverschiebungsprodukt nachgewiesen werden kann. Neben diesen mehr orientierenden Versuchen sollte ferner die Einsatzfähigkeit der IR-Spektroskopie als Analysenmethode getestet werden.

7.1 Thermolyse von cis- und trans-1,2-Dideuteroethylen und von 1,1-Dideuteroethylen

Das 1,1-Dideuteroethylen (40) wurde durch Umsetzung von Acetanhydrid mit LiAlD_4 und anschließender 'flash'-Pyrolyse des Produktgemisches bei 680°C dargestellt. Die Darstellung des cis- und trans-1,2-Dideuteroethylens (41a) und (41b) erfolgte über die teilweise Deuterierung des Norbornadiens und einer nachfolgenden 'flash'-Pyrolyse bei 730°C *).

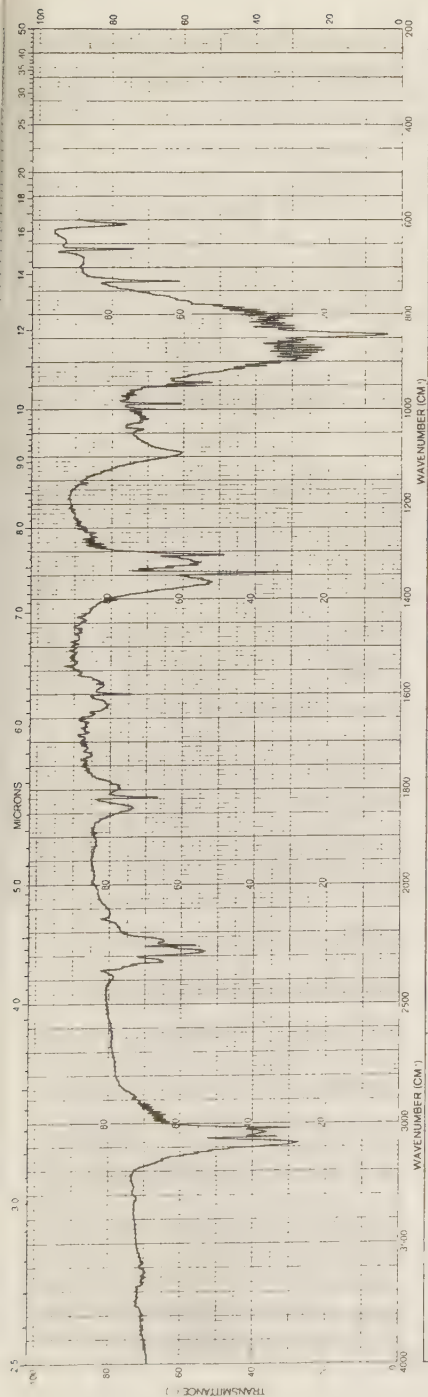
*) Vgl. hierzu auch EXPERIMENTELLER TEIL, S. 219

Da eine gaschromatographische Analyse aller Produkte nicht möglich war ^{*)}, wurden die Proben IR-spektroskopisch untersucht. Die IR-Spektren von (41a) und (41b) bzw. (40) zeigen in einem Bereich zwischen 600 und 1000cm⁻¹ hinreichend unterschiedliche Bandenlagen, deren Intensität für eine Untersuchung geeignet ist (vgl. Tab. 35 und Abb. 25+26)

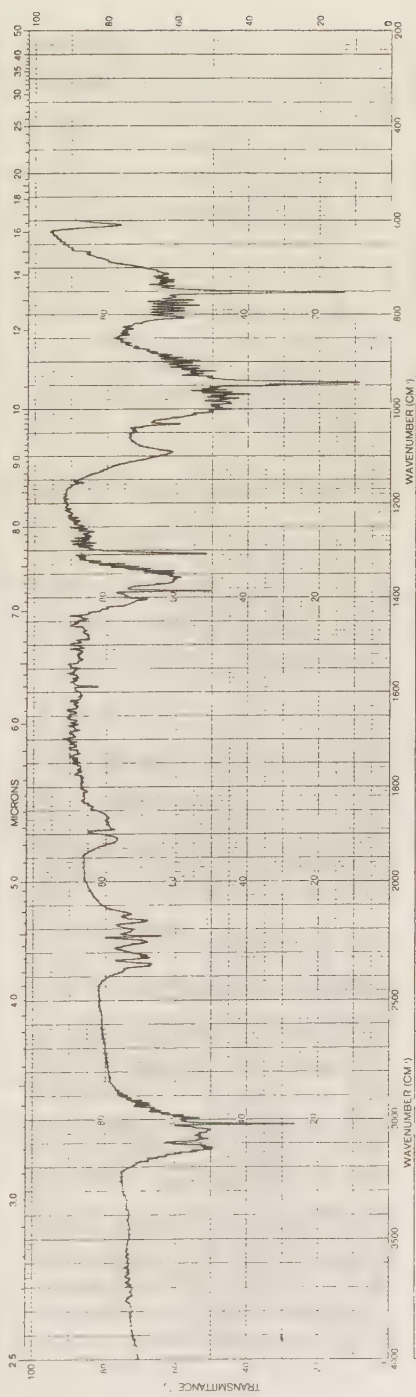
Tab. 35: Deformationsschwingungen unterschiedlich deuterierter Ethylene und Acetylene ⁹⁶⁾

Substrat	ν/cm^{-1}
$\begin{array}{c} \text{H} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \text{H} \\ \text{H} \end{array} \quad \underline{\underline{42}}$	810, 949
$\begin{array}{c} \text{H} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \text{H} \\ \text{D} \end{array} \quad \underline{\underline{43}}$	715, 807, 943
$\begin{array}{c} \text{D} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \text{H} \\ \text{D} \end{array} \quad \underline{\underline{40}}$	752, 944
$\begin{array}{c} \text{H} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \text{H} \\ \text{D} \end{array} \quad \underline{\underline{41a}}$	646, 842
$\begin{array}{c} \text{H} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \text{D} \\ \text{D} \end{array} \quad \underline{\underline{41b}}$	673, 727, 988
$\begin{array}{c} \text{H} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \text{D} \\ \text{D} \end{array} \quad \underline{\underline{44}}$	610, 724, 919
$\begin{array}{c} \text{D} \diagup \text{C} = \text{C} \diagdown \text{D} \\ \text{D} \end{array} \quad \underline{\underline{45}}$	584, 720
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{H} \quad \underline{\underline{46}}$	729
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{D} \quad \underline{\underline{47}}$	678

^{*)} Die zu einem späteren Zeitpunkt am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung von Prof. Dr. G. Schomburg durchgeführten Versuche einer gaschromatographischen Trennung bzw. eines massenspektroskopischen Nachweises von (40) und (41) hatten trotz intensiver Bemühungen keinen Erfolg.



SAMPLE ORGAN	<chem>ClC=CCl</chem> + <chem>ClC=CCl</chem>	SOLVENT CONCENTRATION CELL PATH REFERENCE	REMARKS	SCAN MODE		OPERATOR	
				SPLIT	TIME CONSTANT	DATE	REF. No.
Abb. 25: (41g) + (41b)				PART No 500 4387			



SAMPLE ORGAN	<chem>ClC=CCl</chem>	SOLVENT CONCENTRATION CELL PATH REFERENCE	REMARKS	SCAN MODE		OPERATOR	
				SPLIT	TIME CONSTANT	DATE	REF. No.
Abb. 26: (40)				PART No 500 4387			

Die Substanz wurde über die 2. Gaszuleitung (vgl. Abb. 9, S. 36f aus einem 10ml Kolben mit Young-Hahn in den Mischkolben eingelassen. Über diesen Anschluß wurde auch die IR-Gasküvette (Fa. Perkin-Elmer) mit dem Analysegemisch befüllt. Die Spektren wurden auf einem IR-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer (Typ: 681) aufgenommen. Abb. 25 und Abb. 26 zeigen die für das cis-trans-1,2-Dideuteroethylengemisch^{*)} und das 1,1-Dideuteroethylen typischen Bandenlagen bei 842 , 727cm^{-1} , respektive 944 und 852cm^{-1} vor der Umsetzung im Stoßrohr. Nach dem Stoß wurde lediglich der Bereich zwischen 600 und 1000cm^{-1} mit einfacher und achtfacher Verstärkung aufgenommen. Die beiden Kurvenzüge sind in Abb. 27a bis 27f überlagert dargestellt und entsprechend kenntlich gemacht. Es treten leichte Verschiebungen der Bandenlagen auf, die möglicherweise auf die extremen Konzentrationsverhältnisse und die dadurch bedingte hohe Verstärkung zurückzuführen sind. Abb. 27a zeigt eine unter denselben Bedingungen aufgezeichnete Blindprobe der mit CsJ-Fenstern ausgestatteten Gasküvette.

Eine ca. 1.2%ige Mischung des cis-trans-1,2-Dideuteroethylens (41a+b) in Argon wurde Temperaturen von 1243°K (Abb. 27b), 1335°K (Abb. 27c) und 1514°K (Abb. 27d) ausgesetzt. Deutlich erkennbar ist die Bildung der Acetylene: (46) + (47), die sich in einer Intensitätszunahme der Banden bei 731 und 678cm^{-1} äußert. Neue Banden entstehen außerdem bei 990 , 946 , 920 , 843 , 808 , 753 und 727cm^{-1} . Während das

^{*)} Bedingt durch die Synthesefolge (vgl. EXPERIMENTELLER TEIL) wird cis-1,2-Dideuteroethylen (41a) bei der Darstellung bevorzugt gebildet.

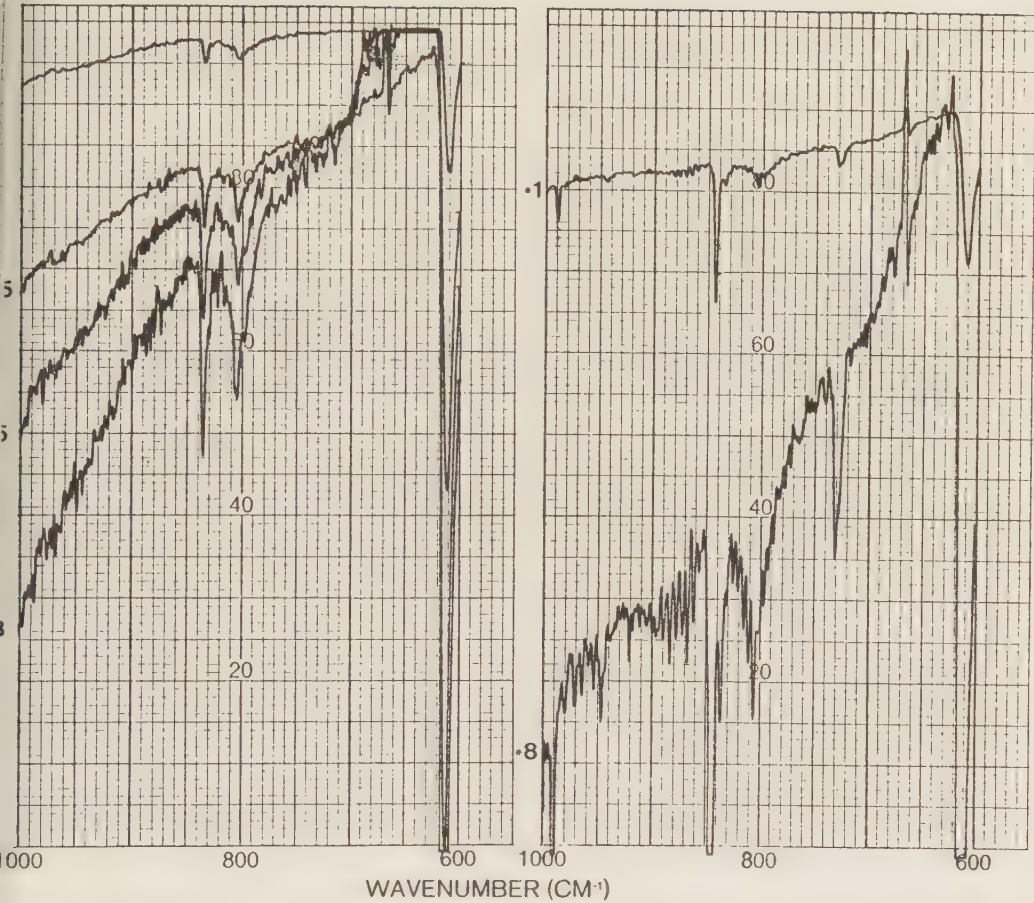


Abb. 27a: Blindprobe

Abb. 27b: Thermolyse von (41a+b)

$T_{5I} = 1243^{\circ}\text{K}$

ν_1/cm^{-1}

Substrat

678 (47) + (41b)

727 (44) + (41b)

731 (46)

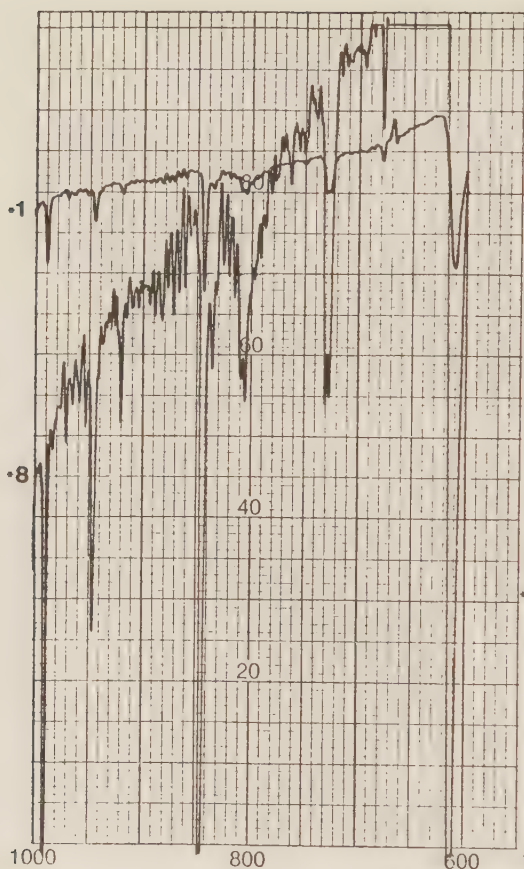
808 (43)

843 (41a)

920 (44)

946 (40) + (43)

990 (41b)



WAVENUMBER (CM⁻¹)

Abb. 27c: Thermolyse von (41a+b)

$T_{5I} = 1335^{\circ}\text{K}$

ν_i / cm^{-1}	Substrat
678	(<u>47</u>) + (<u>41b</u>)
727	(<u>44</u>) + (<u>41b</u>)
731	(<u>46</u>)
808	(<u>43</u>)
843	(<u>41a</u>)
920	(<u>44</u>)
946	(<u>40</u>) + (<u>43</u>)
990	(<u>41b</u>)

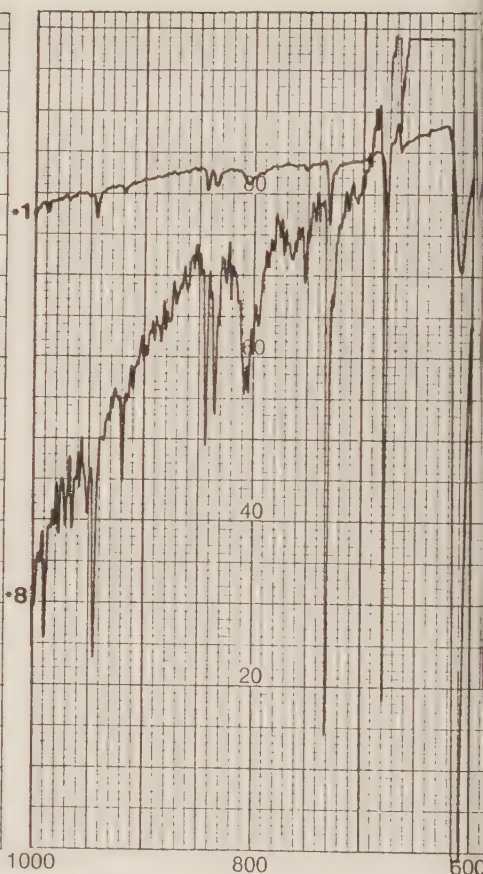
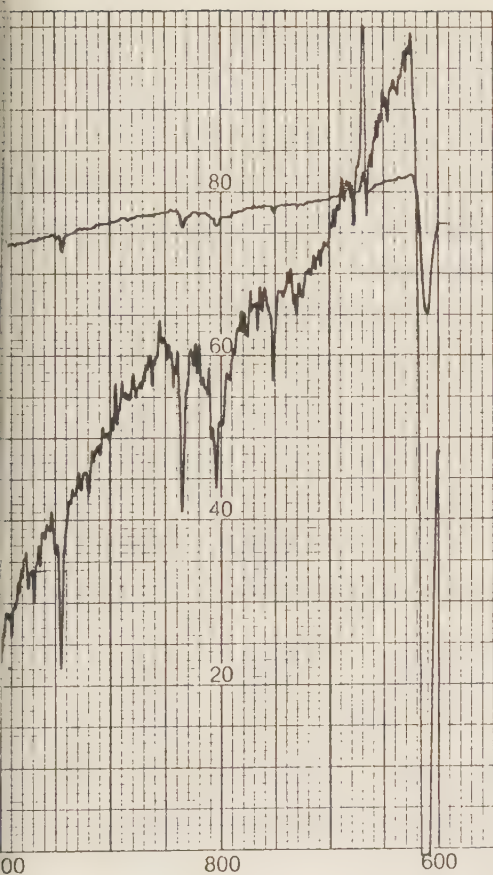


Abb. 27d: Thermolyse von (41a+b)

$T_{5I} = 1514^{\circ}\text{K}$

ν_i / cm^{-1}	Substrat
678	(<u>47</u>) + (<u>41b</u>)
727	(<u>44</u>) + (<u>41b</u>)
731	(<u>46</u>)
753	(<u>40</u>)
808	(<u>43</u>)
843	(<u>41a</u>)
920	(<u>44</u>)
946	(<u>40</u>) + (<u>43</u>)
990	(<u>41b</u>)



WAVENUMBER (CM⁻¹)

Abb. 27e: Thermolyse von (40)

$T_{5I} = 1372^{\circ}\text{K}$

v_i / cm^{-1}

Substrat

678	(<u>47</u>) + (<u>41b</u>)
724	(<u>44</u>) + (<u>41b</u>)
731	(<u>46</u>)
753	(<u>40</u>)
843	(<u>41a</u>)
920	(<u>44</u>)
944	(<u>40</u>) + (<u>43</u>)
990	(<u>41b</u>)

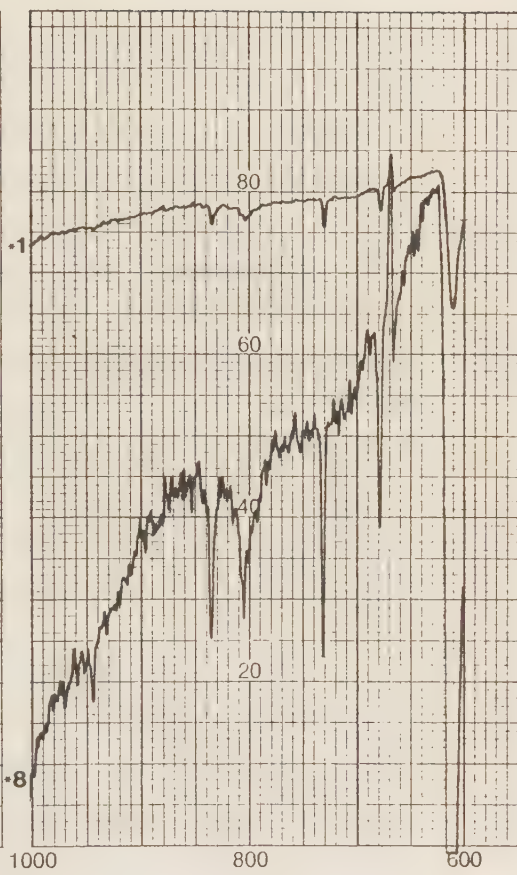


Abb. 27f: Thermolyse von (40)

$T_{5I} = 1575^{\circ}\text{K}$

v_i / cm^{-1}

Substrat

678	(<u>47</u>) + (<u>41b</u>)
731	(<u>46</u>)
944	(<u>40</u>) + (<u>43</u>)

Signal bei 990cm^{-1} eine geometrische cis-trans-Isomerisierung andeutet, weisen die restlichen Banden auf einen intermolekularen H-D-Austausch hin (vgl. Erläuterungen zu den Abbildungen). Vor allem das in den Abbildungen 27b und 27c fehlende Signal bei 753cm^{-1} scheint gegen die Bildung größerer Mengen 1,1-Dideuteroethylen (40) zu sprechen. Erst bei Temperaturen oberhalb 1500°K (vgl. Abb. 27d) kann ein Peak bei dieser Wellenzahl beobachtet werden.

Abb. 27e und 27f zeigen die Verhältnisse nach der Thermolyse einer ca. 0.5%igen 1,1-Dideuteroethylen (40)-Mischung in Argon. Wiederum deutlich erkennbar ist eine Intensitätszunahme der Signale bei 678 und 731cm^{-1} (C_2HD und C_2H_2), wohingegen die Banden des Ausgangsmoleküls bei 944 und 753cm^{-1} fast völlig verschwinden. Schwache Signale sind außerdem in Abb. 27e bei 724 und 920cm^{-1} zu beobachten; diese sind erneut Indiz für einen intermolekularen H-D-Austausch (vgl. Erläuterungen zu den Abbildungen). Demgegenüber deuten schwache Banden in Abb. 27e bei 843 und 990cm^{-1} eine mögliche intramolekulare 1,2-Wasserstoffverschiebung an.

7.2 Diskussion

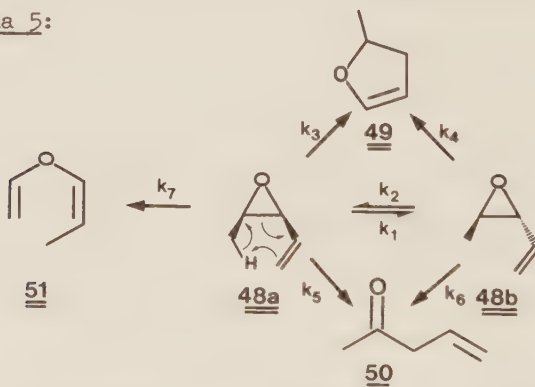
Die Beobachtung, daß bei der Pyrolyse des 1,1-Dideuteroethylens (40) und des cis- und trans-1,2-Dideuteroethylens (41a) und (41b) ein H-D-Austausch stattfindet, steht im Einklang mit Untersuchungen von Skinner, Sweet und Davis⁹²), die diese Tatsache über einen Radikalkettenmechanismus er-

klären. Ebensogut denkbar wäre, daß dieser Austausch über eine reversible, molekulare Wasserstoffabspaltung erfolgt. Die bei der Thermolyse des cis-trans-1,2-Dideuteroethylen-gemisches (41a+b) und des 1,1-Dideuteroethylens (40) gebil-deteten 1,2-Wasserstoff-Verschiebungsprodukte besitzen daher angesichts einer möglichen bimolekularen Reaktion keine Be-weiskraft hinsichtlich des Reaktionsweges. Eine Aussage könnte nur dann formuliert werden, wenn es gelänge, die 1,2-Wasserstoff-Wanderung in Gegenwart eines großen Ethylen-überschusses nachzuweisen. In diesem Fall sollte die Wahr-scheinlichkeit der bimolekularen Bildung dideuterierter Ethylene gering sein.

8. Thermolyse von cis- und trans-1-Methyl-2-vinyloxiran

In der Einleitung dieser Arbeit wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich die Stoßrohrtechnik zur Untersuchung katalyseempfindlicher Substanzen sehr viel besser eignet als das statische System. Bei der Thermolyse des trans-Cyclooctens^{*)} konnte dieser Umstand dazu benutzt werden, die Aktivierungsparameter der geometrischen Isomerisierung zu bestimmen. Ein weiteres Beispiel ergab sich aus der Thermolyse des cis- und trans-1-Methyl-2-vinyloxirans (48a) und (48b) (vgl. Schema 5)^{**)}.

Schema 5:



Trotz Konditionierung der verwendeten Glasampullen gelang es nicht, reproduzierbare Produktverhältnisse zu erhalten⁹⁷⁾. Daraufhin wurde das System im 'single-pulse'-Stoßrohr untersucht.

^{*)} Vgl. hierzu Kap. 5.2, S. 103

^{**)} Synthese und Charakterisierung aller in Schema 5 dargestellten Substanzen wurden von Herrn Dipl.-Chem. D. Schröder durchgeführt⁹⁷⁾ und sollen hier nicht weiter beschrieben werden.

Die Analyse erfolgte auf einer 70m Glaskapillarsäule (Squalan, 3ml/min, Strömungsteilung 1:30).

Die Temperatur wurde komparativ gegen die trans-1,3,5-Hexatrien/1,3-Cyclohexadien-Isomerisierung als Reaktionsstandard bestimmt. Dabei wurden die Arrhenius-Parameter von Grimme, Schumachers, Roth und Breuckmann zugrunde gelegt^{*)}. In dem Temperaturbereich von 807- 917°K wurden insgesamt 34 Messungen ausgeführt, deren experimentelle und berechnete Daten in Tab. 36 bzw. 37 aufgelistet sind. Die 14 Aktivierungsparameter wurden mit Hilfe eines 14-dimensionalen Simplex-Programmes an die experimentellen Konzentrationen (vgl. Tab. 37, Spalte 3,5,7,9 und 11) angepaßt. Folgende optimierte Aktivierungsparameter wurden ermittelt:

(<u>48a</u>) → (<u>48b</u>):	$A_1 = 10^{14.6} \text{ s}^{-1}$	$E_{a1} = 51.0 \text{ kcal/mol}$
(<u>48b</u>) → (<u>48a</u>):	$A_2 = 10^{14.7} \text{ s}^{-1}$	$E_{a2} = 52.6 \text{ kcal/mol}$
(<u>48a</u>) → (<u>49</u>):	$A_3 = 10^{14.4} \text{ s}^{-1}$	$E_{a3} = 51.2 \text{ kcal/mol}$
(<u>48b</u>) → (<u>49</u>):	$A_4 = 10^{14.5} \text{ s}^{-1}$	$E_{a4} = 52.5 \text{ kcal/mol}$
(<u>48a</u>) → (<u>50</u>):	$A_5 = 10^{14.8} \text{ s}^{-1}$	$E_{a5} = 52.4 \text{ kcal/mol}$
(<u>48b</u>) → (<u>50</u>):	$A_6 = 10^{14.7} \text{ s}^{-1}$	$E_{a6} = 52.6 \text{ kcal/mol}$
(<u>48a</u>) → (<u>51</u>):	$A_7 = 10^{14.0} \text{ s}^{-1}$	$E_{a7} = 49.2 \text{ kcal/mol}$

Die daraus berechneten Konzentrationen sind in Tab. 37 (Spalte 4,6,8,10 und 12) aufgeführt. Diese wurden wie beim Pent-3-en-1-in (Kap. 6.4, S. 156) aus den entsprechenden Differentialgleichungen durch numerische Integration nach dem Runge-Kutta-Verfahren ermittelt (Schrittzahl 20).

^{*)}Vgl. hierzu Kap. 3.3.3.3: "Thermolyse von trans-1,3,5-Hexatrien (2. Testkinetik)", S. 64

Tab. 36: Experimentelle und berechnete Daten der Thermolyse von
cis- und trans-1-Methyl-2-vinyloxiran (48a) und (48b)

Nr.	T_1/K	P_1/Torr	P_7/Torr	$t_m/\mu\text{sek}$	$\frac{\Delta P}{\Delta t}/\text{Torr}/\mu\text{sek}$	$(A/A_0)_{St}^*)$	$T_{5\text{komp}}$	f_{cw}	%Reaktand in Argon
1	289.0	348.1	580.9	1116	-1.844	.3751	917	.813	.06
2	291.8	354.4	585.0	1147	-1.842	.4380	910	.817	.06
3	290.0	353.4	584.2	1080	-1.784	.4612	909	.802	.06
4	294.6	352.1	583.5	1157	-1.733	.4598	908	.814	.06
5	292.5	361.1	599.6	1135	-1.866	.5003	905	.821	.06
6	291.9	367.7	600.7	1063	-1.813	.5037	905	.803	.06
7	291.3	360.9	591.7	1104	-1.862	.5554	899	.816	.06
8	293.2	371.0	602.6	1109	-1.852	.5551	899	.816	.06
9	290.0	382.0	620.1	1109	-1.905	.6119	893	.816	.06
10	294.0	365.0	593.5	1128	-1.807	.6381	890	.824	.06
11	291.8	370.4	603.5	1092	-1.770	.6537	889	.812	.06
12	291.7	381.7	618.4	1099	-1.813	.6778	886	.813	.06
13	293.8	381.0	608.6	1085	-1.876	.7229	881	.820	.06
14	293.2	398.2	634.2	1128	-1.957	.7152	880	.822	.06
15	292.4	392.8	625.9	1104	-1.895	.7671	874	.823	.06
16	290.7	367.8	599.4	1123	-1.688	.7747	872	.817	.06
17	289.1	390.3	629.8	1080	-1.823	.7804	870	.817	.06

18	292.9	392.8	619.5	1020	-1.733	.7894	871	.799	.06
19	291.9	400.0	636.1	1123	-1.986	.7959	869	.830	.06
20	292.4	353.5	575.4	1087	-1.834	.8013	869	.833	.06
21	292.9	410.5	643.9	979	-1.735	.8403	862	.792	.06
22	292.2	400.3	629.9	1027	-1.797	.8562	860	.814	.06
23	292.1	408.1	641.4	1042	-1.757	.8683	855	.806	.06
24	291.4	421.4	660.7	1135	-1.942	.8627	855	.823	.06
25	293.3	440.0	671.7	1061	-1.896	.9124	841	.816	.06
26	290.8	429.6	666.1	1104	-1.883	.9315	833	.826	.06
27	291.9	421.6	656.0	1056	-1.750	.9358	832	.816	.06
28	292.0	432.9	669.6	1025	-1.783	.9379	832	.812	.06
29	290.2	455.3	685.0	1070	-1.885	.9595	818	.819	.06
30	289.9	440.8	680.0	1092	-1.843	.9636	815	.830	.06
31	294.1	470.7	703.6	1061	-1.774	.9668	813	.813	.06
32	292.0	467.7	701.9	1044	-1.834	.9682	812	.817	.06
33	292.3	471.5	700.6	1015	-1.781	.9697	811	.806	.06
34	292.1	463.8	696.7	1068	-1.795	.9734	807	.819	.06

*) $(A/A_0)_{\text{Std}}$ = Verhältnis der Konzentrationen des Reaktionsstandards, trans-1,3,5-Hexatrien, am Ende und zu Beginn der Thermolyse

Tab. 37: Experimentelle und aus der Simplex-Optimierung berechnete Produktanteile (in %) nach der Thermolyse von cis- und trans-1-Methyl-2-vinyloxiran (48a) und (48b)

Nr.	t _{ekorr} *)	[<u>48a</u>] _{exp} **)	[<u>48a</u>] _{ber}	[<u>48b</u>] _{exp}	[<u>48b</u>] _{ber}	[<u>49</u>] _{exp}	[<u>49</u>] _{ber}	[<u>50</u>] _{exp}	[<u>50</u>] _{ber}	[<u>51</u>] _{exp}	[<u>51</u>] _{ber}
1	1580	32.14	31.84	19.28	18.65	16.19	16.05	15.56	15.16	16.82	17.83
2	1610	38.49	38.52	18.50	17.91	14.35	14.04	13.15	13.13	15.51	16.06
3	1560	40.84	40.57	18.76	17.60	13.69	13.40	11.77	12.68	14.95	15.43
4	1620	9.46	10.05	66.30	66.84	10.71	11.18	11.36	10.39	2.17	1.55
5	1590	9.03	9.60	70.15	69.64	9.39	10.08	9.63	9.40	1.80	1.29
6	1540	9.09	9.55	70.13	70.38	9.31	9.69	9.63	9.14	1.85	1.26
7	1560	8.40	8.63	73.81	74.39	8.24	8.27	8.12	7.80	1.44	0.91
8	1560	8.33	8.58	73.94	74.55	8.01	8.27	8.27	7.71	1.44	0.90
9	1570	56.55	56.73	15.05	14.30	9.22	9.11	8.21	8.62	10.97	11.10
10	1570	7.02	7.29	79.82	79.81	6.08	6.29	6.17	6.05	0.92	0.57
11	1550	6.85	7.08	80.90	80.61	5.54	6.02	5.92	5.77	0.78	0.53
12	1560	6.40	6.55	82.59	82.29	5.21	5.50	5.07	5.24	0.73	0.43
13	1530	5.54	5.71	85.41	84.97	4.16	4.58	4.33	4.43	0.56	0.31
14	1580	67.54	68.24	12.01	11.12	6.58	6.39	5.47	6.08	8.40	8.10
15	1550	4.63	5.01	87.97	87.33	3.46	3.68	3.55	3.76	0.40	0.23
16	1580	74.45	74.06	9.65	9.52	5.32	5.03	3.54	4.84	7.04	6.50
17	1530	74.73	74.93	9.42	9.10	5.09	4.88	3.99	4.70	6.87	6.36

18	1490	4.20	4.45	89.41	88.94	2.97	3.20	3.09	3.24	0.34	0.17
19	1560	76.32	76.22	8.82	9.05	4.63	4.53	3.97	4.27	6.27	5.90
20	1500	3.92	4.28	90.22	89.40	2.85	3.01	2.73	3.16	0.29	0.16
21	1450	3.18	3.26	92.39	91.49	2.15	2.27	2.08	2.89	0.20	0.09
22	1470	2.85	3.03	93.14	92.50	1.93	2.15	1.92	2.25	0.16	0.08
23	1500	2.50	2.74	93.84	93.30	1.83	1.84	1.69	2.06	0.13	0.06
24	1580	83.64	83.81	6.44	6.40	3.08	2.92	2.20	2.93	4.65	3.93
25	1510	1.56	1.78	96.35	95.68	1.11	1.11	0.98	1.41	0.01	0.03
26	1540	91.32	91.40	3.84	3.91	1.38	1.32	1.25	1.50	2.22	1.86
27	1500	1.19	1.19	97.22	96.99	0.73	0.78	0.87	1.03	0.01	0.01
28	1470	1.22	1.33	97.36	96.76	0.71	0.77	0.71	1.12	0.01	0.01
29	1520	94.14	94.36	2.77	2.84	0.81	0.74	0.77	0.97	1.51	1.08
30	1520	94.76	94.46	2.59	2.98	0.72	0.67	0.72	0.92	1.22	0.97
31	1520	95.08	94.90	2.48	2.71	0.66	0.62	0.63	0.86	1.14	0.90
32	1490	94.94	94.77	2.70	3.07	0.65	0.58	0.54	0.72	1.17	0.85
33	1470	0.66	0.77	98.57	98.20	0.32	0.34	0.45	0.69	0.01	0.00
34	1510	0.54	0.47	98.71	98.65	0.26	0.29	0.49	0.60	0.01	0.00

*) $t_{\text{ckorr}} = t_c / f_{cw}$, vgl. Kap. 2.7, S. 27

**) $[]_{\text{exp}}$, $[]_{\text{ber}}$ = experimentelle und aus der Simplex-Optimierung berechnete Konzentrationen (in%)

Eine Fehleranalyse wurde nicht durchgeführt. Für eine kritische Erörterung und Einordnung der Ergebnisse sei auf die Dissertation von D. Schröer *) verwiesen.

*) D. Schröer: Dissertation Bochum - in Vorbereitung

9. Zusammenfassung

Es werden die Möglichkeiten und Grenzen eines 'chemischen' Stoßrohres bei der thermischen Untersuchung organischer Substrate aufgezeigt. Insbesondere wird das Simplex-Optimierungsverfahren zur Auswertung komplexer Reaktionen eingesetzt, wodurch das Wirkungsfeld der Methode erheblich erweitert wird.

Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Konstruktion und die Testphase eines 'single-pulse'-Stoßrohres beschrieben. Anhand ausgewählter Beispiele wird die Funktionsfähigkeit der Apparatur überprüft.

Im zweiten Teil werden zunächst die Aktivierungsparameter der Methylencyclopropan-Thermolyse bestimmt. Qualitative Untersuchungen des Isopropylidencyclopropans und des 1,1-Dimethylmethylencyclopropans deuten an, daß die Bildung eines Alkylidencarbens als Zwischenprodukt der Fragmentierung nicht den günstigsten Reaktionsweg darstellt.

In einer weiteren Studie werden die Aktivierungsbarrieren der geometrischen Isomerisierung gespannter Olefine, wie dem trans-Cycloocten und dem cis-1,2-Di-tert.butylethylen, ermittelt und mit Kraftfeldrechnungen verglichen.

Ebenso werden die Aktivierungsparameter der geometrischen Isomerisierung resonanzstabilisierter Olefine bestimmt und über einen Kreisprozeß mit anderen Bestimmungsmethoden korreliert.

Schließlich können in Orientierungsversuchen bei der Thermolyse des 1,1-Dideuteroethylens und des 1,2-Dideutero-

ethylens 1,2-Wasserstoffverschiebungsprodukte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Beobachtet werden lediglich cis-trans-Isomerisierung, intermolekularer H-D-Austausch und Acetylen-Bildung.

Im letzten Kapitel des zweiten Teils wird ein weiteres Anwendungsgebiet des Stoßrohres bei der thermischen Untersuchung des katalytisch empfindlichen cis- und trans-1-Methyl-2-vinyloxirans vorgestellt.

10. EXPERIMENTELLER TEIL

Herrn Prof. Dr. H. Richtering danke ich für die Überlassung zusätzlicher Zeitmeßgeräte und für die Möglichkeit, erste Versuche an einer 'konventionellen' Stoßwellenapparatur durchführen zu können.

Den Arbeitsgruppen von Prof. Dr. J.A. Barnard, Sheffield, und Prof. Dr. J.N. Bradley, Colchester, gilt mein Dank für Diskussionen und Erläuterungen ihrer Arbeitstechnik, die wesentlich zu meinem Verständnis der Stoßwellentechnik beigetragen haben. Darin mit einbeziehen möchte ich auch deren Mitarbeiter: Dr. K.O. West, Sheffield, sowie Dr. W.D. Capey und Dr. D. Jones, Colchester.

Herrn Prof. Dr. G. Schomburg danke ich für intensive Bemühungen bei der Behandlung eines gaschromatographischen Trennproblems.

Herrn Priv.-Doz. Dr. O. Ermer gilt mein Dank für Diskussionen und für die zur Verfügung gestellten Frequenzsätze des trans-Cyclooctens.

Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Binger danke ich für die zur Verfügung gestellten Proben des Methylencyclopropans, des Isopropylidencyclopropans und des 1,1-Dimethylmethylencyclopropans.

Herrn Priv.-Doz. Dr. U.H. Brinker danke ich für das bereitgestellte trans-1,3,5-Hexatrien und für die Synthesevorschrift zur Darstellung des Vinylallens.

Mein Dank gilt Herrn Dr. B.P. Scholz für wertvolle Vorarbeiten auf dem Gebiet der Stoßrohrtechnik, für seine tatkräftige Mithilfe bei der Inbetriebnahme der Apparatur und für zahlreiche fruchtbare Diskussionen.

Herrn T. Michels danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft und für die Unterstützung bei der Fertigung der Platinmeßstreifen.

Mein Dank gilt insbesondere allen Mitarbeitern der Werkstätten, ohne deren unermüdlichen Einsatz die Anlage nicht in so kurzer Zeit hätte fertiggestellt werden können. Stellvertretend möchte ich mich bei Herrn Ing.grad. W. Litfin (technischer Betriebsleiter), Herrn N. Horstenkamp (Elektronik), Herrn D. Sojka (Feinmechanik), Herrn H.J. Aus der Wiesche (Glasbläserei), Herrn M. Seth (Schlosserei) und Herrn W. Jahn (Schreinerei) bedanken.

Herrn Dipl.-Ing. R. Breuckmann danke ich für die Hilfe beim Aufbau des Analysesystems sowie zusammen mit Herrn R. Döring für die Unterstützung bei gaschromatographischen Arbeiten.

Herrn A. Drobny, Frau B. Materne und Herrn J. Jäger sei für verschiedene präparative Arbeiten gedankt.

Herrn Prof. Dr. F.G. Klärner sowie seinem Mitarbeiter Herrn Dipl.-Chem. D. Schröer danke ich für das bereitgestellte cis- und trans-1-Methyl-2-vinyloxiran und für fördernde Diskussionen.

Bei Herrn Prof. Dr. G. Bergmann bedanke ich mich für die zur Verfügung gestellte IR-Gasküvette.

Für Diskussionen und Anregungen möchte ich auch danken Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Erker, Herrn Dr. C.D. Bödecker, Herrn Dr. K. Jelich, Herrn Dr. R. Steppuhn, Herrn Dr. G. Siepert, Herrn Dr. H.W. Lennartz, Herrn Dr. M. Dogan, Frau Dipl.-Chem. B. Dogan, Herrn Dipl.-Chem. H.J. Osowski und Herrn Dipl.-Chem. D. Boxberg.

Nicht versäumen möchte ich es auch, mich bei Frau M. Bock, Herrn R. Leukel, Herrn H. Tiedemann sowie allen anderen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Organische Chemie I zu bedanken.

Mein ganz besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die großzügige Unterstützung meiner Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. W.R. Roth.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise durch Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

10.1 Beschreibung der Versuche

Die Spektren der beschriebenen Substanzen wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 (80 MHz)

Es werden folgende Abkürzungen benutzt, um die ^1H -NMR-Spektren zu beschreiben:

s: Singulett

d: Dublett

t: Triplet

q: Quartett

m: Multiplet

IR-Spektren: Perkin-Elmer 681

Angabe der Wellenzahl in cm^{-1}

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit folgenden analytischen Geräten durchgeführt:

Perkin-Elmer F 22 und Intersmat IGC 120 FB

Die quantitative Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte mit den Integratoren:

Minigrator und SP 4100 (beide Spectra Physics)

Die präparative Gaschromatographie erfolgte mit einem Varian Aerograph 90 P. Die jeweilige stationäre Phase, prozentuale Belegung, Säulenlänge und Arbeitstemperatur sind im Text angegeben. Als Trägergas diente in allen Fällen Helium (ca. 120ml/min).

10.2 Erläuterungen zu Kap. 3.3.3: "Testmessungen"

Das in Kap. 3.3.3.2, S.54 eingesetzte Cycloheptatrien^{*)} wurde zuvor gaschromatographisch gereinigt:

Säule: 5.5m SE30 15%, Chromosorp P, 1/4"

$T_S = 105^{\circ}\text{C}$ (T_S = Säulentemperatur)

$T_D = 100^{\circ}\text{C}$ (T_D = Detektortemperatur)

$T_I = 130^{\circ}\text{C}$ (T_I = Injektortemperatur)

Retentionszeit: $t_R(\text{Toluol}) = 22\text{min}$

$t_R(\text{OHT}) = 25.5\text{min}$

gaschromatographisch bestimmte Reinheit: $>99.8\%$ (0.2% Toluol)

GC-Analyse: vgl. Gaschromatogramm 1

50m Glaskapillarsäule OV 101, $\phi = 0.28\text{mm}$

$T_S = 60^{\circ}\text{C}$ Trärgas: N_2 (3ml/min)

$T_D = 100^{\circ}\text{C}$ Vordruck: N_2 , Preßluft, H_2

$T_I = 100^{\circ}\text{C}$ jeweils 1bar

Strömungsteilung: 1:30

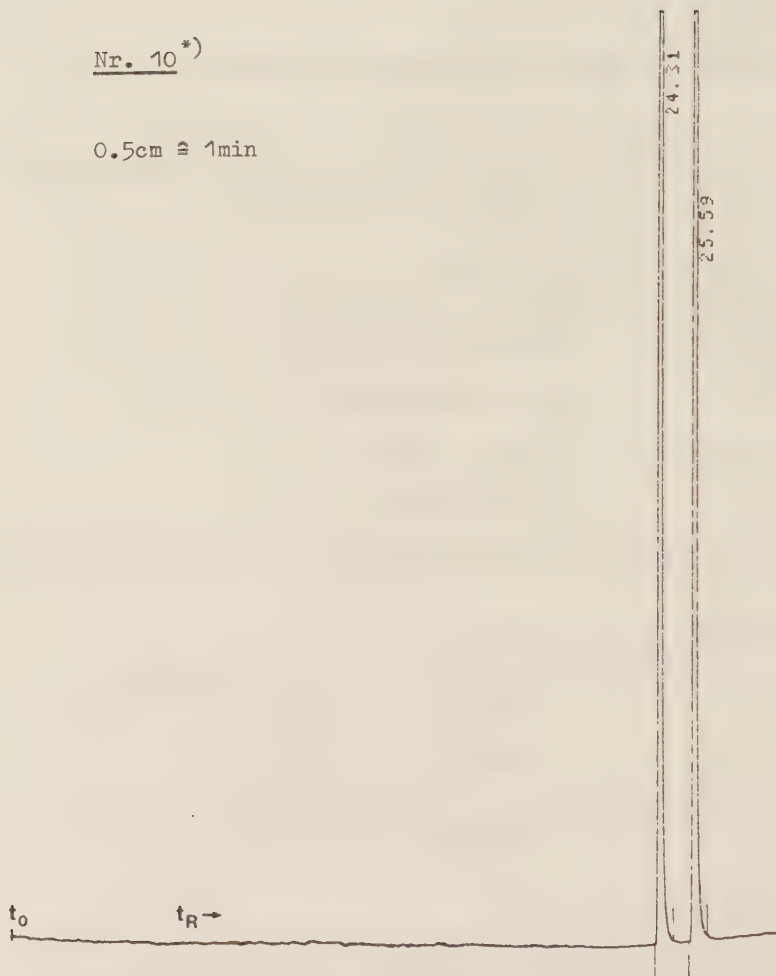
Bestimmung des GC-Faktors:

In dem 20 l Kolben der Mischapparatur wurde ein Gemisch aller Komponenten hergestellt, wobei jeweils nach erfolgter Zugabe der Druckanstieg mit dem 10 Torr Baratron gemessen wurde. Anschließend wurde der Kolben mit ca. 300 Torr Argon befüllt. Nach einer 1 bis 2stündigen Durchmischungsphase wurden 3-4 Proben entnommen und gaschromatographisch analysiert. Der Quotient aus dem Druckverhältnis und dem gemittelten Verhältnis der Peakflächen zwischen Ausgangssubstrat und Produkten lieferte direkt die GC-Faktoren.

^{*)} Verbindungen, deren Herkunft nicht ausdrücklich angegeben wird, wurden käuflich erworben (vgl. Kataloge von Fluka oder EGA-Chemie).

Nr. 10^{*)}

0.5cm $\approx$ 1min



Gaschromatogramm 1: Cycloheptatrien-Toluol Isomerisierung

Substrat	t_R /min	Fläche/%	GC-Faktor	Fläche·GC-Faktor ^{**)}
Toluol	24.31	53.22	.9827	52.78
CHT	25.59	46.78	1	47.22

^{*)}entspricht jeweils der im Hauptteil angegebenen Versuchsnummer (hier Tab. 3, S. 55, Nr. 10)

^{**)}normiert auf 100

Die für die Berechnung der Stoßrohrparameter benötigte Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p wurde der Datensammlung von Stull, Westrum und Sinke entnommen³⁵⁾.

T/K	300	400	500	600	700	800	900	1000
$c_p^{*)}$	28.33	37.13	44.32	50.07	54.73	58.58	61.82	64.58

Das in Kapitel 3.3.3.3, S. 64 verwendete trans-1,3,5-Hexatrien wurde freundlicherweise von Herrn Priv.-Doz. Dr. U.H. Brinker bereitgestellt. Die gaschromatographisch bestimmte Reinheit war ohne vorherige Reinigung >99.8%.

GC-Analyse: vgl. Gaschromatogramm 2

70m Glaskapillarsäule Squalan, $\emptyset = 0.28\text{mm}$

$T_s = 40^\circ\text{C}$

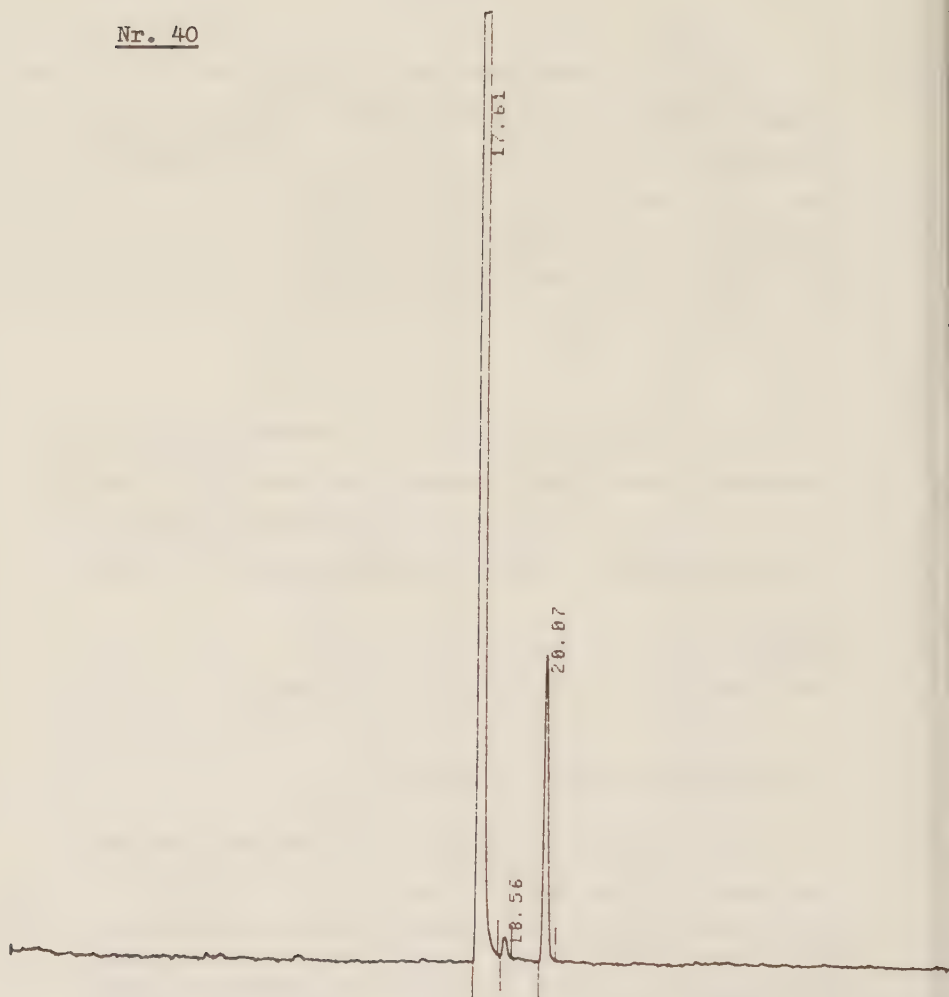
sonstige Bedingungen: unverändert

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität wurde aus Benson-Inkrementen⁶⁰⁾ abgeschätzt.

T/K	300	400	500	600	800	1000	1500
c_p	28.04	35.88	42.04	46.68	53.54	58.50	66.30

^{*)} c_p in $\text{cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Nr. 40



Gaschromatogramm 2: trans-1,3,5-Hexatrien - 1,3-Cyclohexa-
dien Isomerisierung

Substrat	t _R /min	Fläche/%	GC-Faktor	Fläche GC-Faktor
Hexatrien	17.61	96.52	1	96.50
	18.56	Verunreinigung		
Cyclohexa- dien	20.07	3.48	1.0049	3.50

10.3 Erläuterungen zu Kap. 4:

"Thermolyse des Methylencyclopropans"

Das von Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Binger dankenswerterweise zur Verfügung gestellte Methylencyclopropan wurde vor der Thermolyse gaschromatographisch gereinigt:

Säule: 5.5m Apiezon L 20%, Chromosorp P, 3/8"

$T_s = 50^\circ\text{C}$

sonstige Bedingungen: unverändert

gaschromatographisch bestimmte Reinheit: >99.8%

GC-Analyse: vgl. Gaschromatogramm 3

50m Stahlkapillarsäule n-Butylphosphat ($\approx$ Tri-n-butylphosphat),

$\varnothing = 0.28\text{mm}$ $T_s = 0^\circ\text{C}$ (Wasser-Eis-Kühlung)

Trägergas: Vordruck 0.7bar

sonstige Bedingungen: unverändert

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p wurde einer Arbeit von Yursha, Kabo und Andreevskii⁹⁸⁾ entnommen.

T/K	300	400	500	600	700	800	900	1000
c_p	17.53	22.85	27.52	31.14	34.14	36.70	38.89	40.76

Substrat	t_R/min	Fläche/%	GC-Faktor	Fläche·GC-Faktor
(<u>6</u>) + (<u>7</u>)	4.74	23.78	.5070	13.85
	5.48			
(<u>8</u>)	7.44	7.25	.9542	7.95
(<u>5</u>)	8.59	57.15	1	65.67
(<u>9</u>)	9.24	8.32	.8881	8.49
(<u>10</u>)	14.58	3.50	1.0035	4.04
	5.78	Verunreinigung		

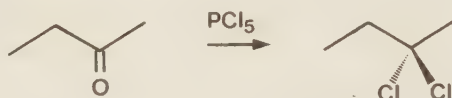
Nr. 6



Gaschromatogramm 3: Thermolyse von Methylencyclopropan (5)

Die Darstellung der Referenzsubstanzen, 1,2-Butadien (9), 2-Butin (10) und 1-Butin, erfolgte analog einer Vorschrift von Ivitzky⁹⁹⁾ und De Graef¹⁰⁰⁾ durch Chlorierung des Ethylmethylketons und anschließender HCl-Abspaltung (vgl. auch Bartlett und Rosen¹⁰¹⁾).

Darstellung von 2,2-Dichlorbutan¹⁰¹⁾



In einem 500ml Dreihalskolben mit Thermometer, Teflonrührer und Tropftrichter mit Druckausgleich wurden zu 250g (1.2mol) feingepulvertem PCl_5 86.4g $\approx$ 108ml (1.2mol) Ethylmethylketon getropft, wobei die Innentemperatur zwischen 0 und 5°C gehalten wurde. Nach der Zugabe (2.5- 3 Stunden) wurde die Mischung über Nacht gerührt. Die Lösung wurde in 700g Eis gegeben und erst dann filtriert, als der Schmelzvorgang nach erneuter Eiszugabe langsam ablief. Anschließend wurde der feste Rückstand mit Wasser gewaschen und über Nacht an der Luft getrocknet. Bei der Destillation wurden in einem Temperaturbereich von 96°- 102°C (Kopftemperatur) 43.0g ($\approx$ 34% d. Th.) Dichlorid erhalten.

Darstellung von 1,2-Butadien (8), 2-Butin (10) und 1-Butin¹⁰¹⁾



Ein 1l Dreihalskolben wurde mit einem KPG-Rührer, einem Tropftrichter ohne Druckausgleich und einem Liebigkühler ausgerüstet, der auf 55°C gehalten wurde, so daß abdestillierendes Monochlorid zurückgehalten wurde. Der Kühler war über eine Claisenbrücke mit einer gekühlten Vorlage verbunden. Zu 175ml Triglycol wurden 170g KOH gegeben und auf 160°C erhitzt. In dem Tropftrichter wurden 43g Dichlorid in 120ml Triglycol aufgeschlämmt und über einen Zeitraum von 3 Stunden zugetropft. Nach der Zugabe wurde noch 1 Stunde auf 200°C erhitzt, während gleichzeitig ein Argonstrom von 60- 70ml/min durchgeleitet wurde. Anschließend wurde das Produktgemisch Übergeschwitzt und gaschromatographisch aufgetrennt:

Säule: 5.5m SE30 15%, Chromosorp P, 1/4"

$T_S = 35^\circ\text{C}$

$T_D = 80^\circ\text{C}$

$T_I = 95^\circ\text{C}$

Die Identifizierung erfolgte NMR-spektroskopisch (CDCl_3):¹⁰²

1.Peak (1-Butin) 2.Peak (1,2-Butadien) 3.Peak (2-Butin)

δ : q,d 2.1 2H m 5.05 1H s 1.7

t 1.8 1H m 4.6 2H

t 1.2 3H m 1.7 3H

1-Butin wurde bei der Thermolyse des Methylencyclopropan nur zu maximal 0.1% der Produktzusammensetzung gebildet.

Das ebenfalls von Herrn Priv.-Doz. Dr. P. Binger bereitgestellte Isopropylidencyclopropan (14a) und 1,1-Dimethylmethylencyclopropan (14b) wurde ohne vorherige Reinigung eingesetzt.

GC-Analyse:

alle Bedingungen unverändert

außer: $T_S = \text{R.T.}$

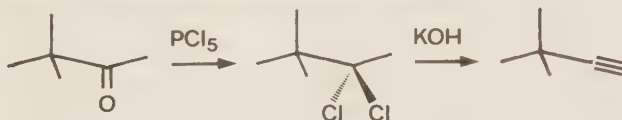
Substrat	(<u>6</u>)	(<u>16</u>)	(<u>14b</u>)	(<u>14a</u>)	(<u>15</u>)
t_R/min	5.36	5.72	8.34	14.40	14.87

10.4 Erläuterungen zu Kap. 5:

"Geometrische Isomerisierung gespannter Olefine"

Cis- und trans-Di-tert.butylethylen (28a) und (28b) wurde nach einer Methode von Hennion und Banigan¹⁰³⁾ durch Hydrierung des Di-tert.butylacetylen in Gegenwart von Raney-Nickel bzw. von Pd/C dargestellt. Dabei wurde das Di-tert.butylacetylen über eine Grignard-Reaktion folgendermaßen hergestellt:

Darstellung von tert. Butylacetylen¹⁰¹⁾



Die Darstellung des tert. Butylacetylen erfolgte nach der bereits geschilderten Vorschrift von Ivitzky⁹⁹⁾ und De Graef¹⁰⁰⁾ bzw. Bartlett und Rosen^{101)*} durch Chlorierung des Pinakolins und anschließender HCl-Abspaltung.

Im Unterschied dazu wurden verwendet:

- a) 250g PCl_5 und 120g (ca. 150ml) Pinakolin ($\approx 1.2\text{mol}$)

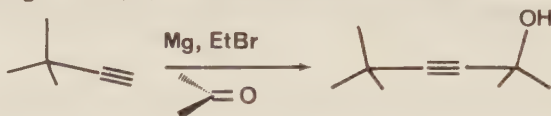
Ausbeute: 70g Dichlorid ($\approx 37.9\%$ d. Th.)

- b) 150ml Triglycol und 225g KOH

In dem Tropftrichter wurden 70g Dichlorid in Triglycol aufgeschlämmt und dann in das Reaktionsgefäß getropft. Während der Zugabe erreichte die Kopf­temperatur 37°C . Anschließend wurde noch 3 Stunden auf 200°C erhitzt, wobei die Kopf­temperatur auf 70°C anstieg. Der Liebig­kühler wurde entfernt und das Reaktionsgemisch bis 95°C abdestilliert. Das rohe Destillat (ca. 41g) ergab nach Destillation über eine Vigreuxkolonne mit Zincke-Apparatur 21g ($\approx 56.3\%$ d. Th.) tert. Butylacetylen.

*) Vgl. Kap. 10.3, S. 192

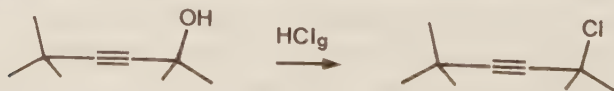
Darstellung von 2,5,5-Trimethylhex-3-in-2-ol¹⁰³⁾



12.9g Mg (0.53mol) wurden in einem 1l Dreihalskolben mit 50ml wasserfreiem Ether übergossen. Die Reaktion setzte sofort ein, als 10ml Ethylbromid hinzugefügt wurden. Der Rest von 48.6g Ethylbromid (0.53mol) wurde nun so zugetropft, daß die Lösung nur leicht siedete. Zu dieser Lösung wurden 42g ($\approx$ 62ml, 0.53mol) tert.-Butylacetylen in ca. 40ml absolutem Ether getropft. Unter leichtem Rückfluß wurde eine halbe Stunde nachgerührt. Die Mischung wurde über Nacht stehengelassen und am nächsten Tag mit 300ml Ether wieder rührbar gemacht. Anschließend wurden 32.5g (0.56mol) Aceton in einem gleichen Volumen absolutem Ether zugetropft, wobei eine leichte Wärmeentwicklung festzustellen war. Die Lösung wurde noch 2 Stunden unter Rühren erhitzt und danach portionsweise in eine Mischung aus 600g Eis und 120g NH_4Cl , in 240ml Wasser gelöst, gegeben. Man schüttelte jeweils gut durch und trennte dann die Etherphase ab, wohingegen die wäßrige Phase zweimal mit 300ml Ether extrahiert wurde. Die vereinigten Etherphasen wurden erstens mit 200ml gesättigter NaHSO_3 , zweitens mit 200ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Anschließend wurde einmal mit 60ml Wasser neutral gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen.

Ausbeute: 67.6g ($\approx$ 91% d. Th.)

Darstellung von 2-Chlor-2,5,5-trimethylhex-3-in¹⁰³⁾

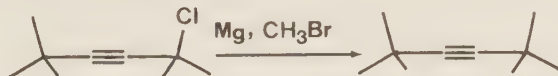


67.6g Carbinol wurden in 75ml Petrolether gelöst und mit 20g gepulvertem CaCl_2 versetzt. Fünf Stunden lang wurde diese Lösung unter Rühren in einem 500ml Dreihalskolben bei 0°C mit HCl -

Gas begast, das über H_2SO_4 getrocknet wurde. Man dekantierte ab, während das CaCl_2 zweimal mit 50ml Petrolether gewaschen wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit festem Na_2CO_3 neutralisiert, wobei eine heftige Schaumentwicklung einsetzte. Es wurde filtriert und der Petrolether vorsichtig abgezogen. Zurück blieben 71g rohes Chlorid, das über eine 20cm Vigreux-Kolonne mit Zincke-Apparatur destilliert wurde. Sdp. $81-83^\circ\text{C}/100$ Torr

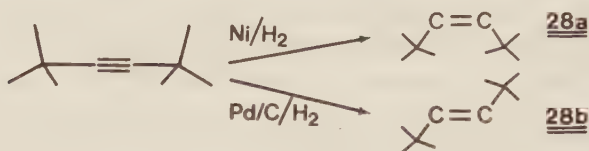
Ausbeute: 50g ($\approx 65\%$ d. Th.)

Darstellung von 2,2,5,5-Tetramethylhex-3-in¹⁰³⁾
($\approx$ Di-tert.butylacetylen)



Zu 12g (0.5mol) Mg-Spänen in einem Dreihalskolben, die mit ca. 75ml absolutem Et_2O überschichtet waren, wurde über H_2SO_4 getrocknetes CH_3Br geleitet. Die Reaktion sprang ohne Hilfsmittel an und dauerte ca. 2 Stunden. Im Laufe der Reaktion wurden weitere 100ml Ether zugetropft. Anschließend wurden innerhalb von 3.5 Stunden 50g 2-Chlor-2,5,5-trimethylhex-3-in (0.32mol) in 50ml Et_2O bei 0°C zugetropft. Gegen Ende des Zutropfens begann das BrMgCl auszufallen. Dieser Vorgang wurde durch ein 30°C warmes Wasserbad noch beschleunigt. Bei einsetzendem Rückfluß wurde das Bad so lange entfernt, bis die Reaktion nachließ. Dann wurde die Badtemperatur auf 45°C gesteigert und für ca. 2 Stunden nachgerührt. Man ließ die Lösung abkühlen, und gab sie anschließend in eine Mischung aus 500g Eis und 100g NH_4Cl in 240ml Wasser. Die Etherphase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit 250ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, nachdem sie vorher neutral gewaschen worden waren. Der Ether wurde vorsichtig abdestilliert und dann das Rohprodukt einer Feindestillation unterzogen (Sdp. 111°C). Auf diese Weise konnten ca. 20g ($\approx 45\%$ d. Th.) Di-tert.butylacetylen erhalten werden.

Darstellung von Di-tert.butylethylen (28)¹⁰³⁾



5g Acetylen wurden in 25ml absolutem Ethanol gelöst, mit Katalysator versehen und über einem Vibrator ohne erhöhten Druck hydriert. Dabei wurde die Reaktionstemperatur auf Zimmertemperatur gehalten. Es wurde jeweils der theoretische Verbrauch gemessen, d.h. die Hydrierung blieb auf der Ethylenstufe stehen. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators durch einen mit Aktivkohle vorbehandelten Faltenfilter wurde das Filtrat in 25ml wäßrige, gesättigte NaCl-Lösung gegeben und die organische Phase abgetrennt. Ausbeute: ca. 3.5g (≅ 69% d. Th.)

cis-Di-tert.butylethylen: Als Katalysator wurden 2g bereits mehrfach verwandtes Raney-Nickel benutzt. Die organische Phase wurde über eine Mikrodestille aufgetrennt. Während sich in der niedriger siedenden Fraktion noch erhebliche Mengen des trans-Isomer befanden, enthielt die Fraktion mit einem Siedepunkt >145°C nahezu reine cis-Verbindung (28a).

trans-Di-tert.butylethylen: Während bei der Hydrierung mit Raney-Nickel ca. 40% trans-Olefin entstand, war es bei der Hydrierung über 0.5g 10% Pd/C das einzige Produkt neben geringen Mengen des Tetramethylhexans.

Die Substanzen konnten ohne Schwierigkeiten auf einer 3m QF1 20%, Chromosorp P, 1/4" gereinigt werden.

T_S = 60°K

T_D = 150°C

T_I = 160°C

Retentionszeit: t_R(28a) = 14.5min

gaschromatographisch bestimmte Reinheit: > 99.5%

GC-Analyse: vgl. Gaschromatogramm 4

50m Glaskapillarsäule Xylenylphosphat ($\hat{=}$ Tri-2,4-xylylphosphat), $\varnothing = 0.28\text{mm}$

$T_s = 80^\circ\text{C}$

$T_D = 80^\circ\text{C}$

$T_I = 100^\circ\text{C}$

Trägergas: Vordruck 1.5bar

Preßluft, H_2 : Vordruck 1bar

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p wurde nach Benson⁶⁰⁾ abgeschätzt:

T/K	300	400	500	600	800	1000	1500
c_p	52.10	68.09	82.07	93.65	110.87	123.18	141.18

Substrat	t_R/min	Fläche/%	GC-Faktor	Fläche·GC-Faktor
(<u>28b</u>)	4.97	0.98	1	0.98
(<u>28a</u>)	7.63	98.81	1	98.81
sonstige		0.21	1	0.21

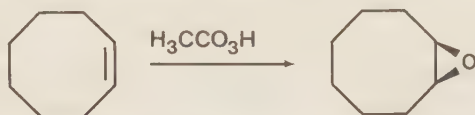
Nr. 24



Gaschromatogramm 4: Thermolyse von cis-1,2-Di-tert.-
butylethylen (28a)

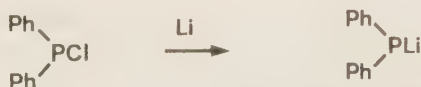
Trans-Cycloocten (29a) wurde nach einer Methode von Vedejs, Snoble und Fuchs¹⁰⁴⁾ durch Umsetzung des Epoxycyclooctans mit Lithium-diphenylphosphid dargestellt.

Darstellung von Epoxycyclooctan¹⁰⁵⁾



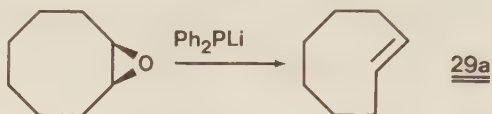
125ml 40%ige Peressigsäure, die man zur Neutralisation der anwesenden Schwefelsäure mit 25g kristallisiertem Natriumacetat versetzte, wurden in einem Zeitraum von 25 Minuten tropfenweise unter kräftigem Rühren zu 55g (0.5mol) cis-Cycloocten gegeben. Die Temperatur wurde durch Eiskühlung bei 27- 29°C gehalten. Die Mischung wurde dann auf 0°C abgekühlt, mit 40%iger Natronlauge neutralisiert und 3mal mit je 200cm³ Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherlösungen trocknete man mit MgSO₄. Nach dem Filtrieren wurde der Ether abgedampft und der Rückstand unter Verwendung einer mit Glasspiralen gefüllten Kolonne von 20cm Länge destilliert. Die Ausbeute an Epoxycyclooctan (Sdp. 90-95°C/ 36-37 Torr) betrug 37g (≅ 58.7% d. Th.).

Darstellung von Lithium-diphenylphosphid¹⁰⁶⁾



Frisch destilliertes Chlordiphenylphosphin (25ml ≅ 0.14mol) wurde zu 5g Lithium-Draht in 130ml absolutem THF tropfenweise zugegeben, wobei die Mischung gerührt und während der anfänglichen exothermen Reaktionsphase auch gekühlt wurde. Nach 2stündigem kräftigem Rühren bei 25°C war die Reaktion beendet. Die Durchführung der Reaktion und die anschließende Aufbewahrung erfolgte unter Argon. Der Überschuß an Lithium wurde im Kolben belassen. Zum Verbrauch wurden Aliquote mit der Spritze entnommen (Lsg. ~0.8 M).

Darstellung von trans-Cycloocten (29a)¹⁰⁴⁾



Zu 12ml der 0.8molaren Base wurden über einen Zeitraum von 15 Minuten 1.3g (0.01mol) Epoxycyclooctan in 30ml THF tropfenweise hinzugefügt (unter Argon). Anschließend ließ man die Lösung 18 Stunden bei Raumtemperatur stehen. 2.06g (≈ 0.014 mol) frisch destilliertes Methyljodid wurden dann zugesetzt, und die Mischung wurde 1/2 Stunde unter Argon bei 25°C belassen. Danach wurden 200ml Pentan zugegeben. Die Lösung wurde filtriert, um die ausgefallenen Salze zu entfernen. Das Gemisch wurde 5mal mit 100ml Wasser gewaschen, 1 Stunde über Na_2SO_4 getrocknet und zunächst unter Normaldruck, dann unter leichtem Vakuum destilliert (Sdp. $68-72^\circ\text{C}/100$ Torr). Ausbeute: 0.8g ($\approx 73\%$ d. Th.)

Die Aufbewahrung erfolgte über Molekularsieb im Tiefkühlschrank.

gaschromatographische Reinigung:

3m β, β' -Oxidipropionitril, 3/8"

$T_s = 65^\circ\text{C}$

$T_D = 120^\circ\text{C}$

$T_I = 120^\circ\text{C}$

Retentionszeit: $t_R(\underline{\underline{29a}}) = 23\text{min}$

$t_R(\underline{\underline{29b}}) = 18\text{min}$

gaschromatographisch bestimmte Reinheit:

(29a): $> 99.4\%$ (ca. 0.5% (29b))

(29b): $> 99.8\%$

GC-Analyse: vgl. Gaschromatogramm 5

50m Glaskapillarsäule Xylenylphosphat ($\cong$ Tri-2,4-xylyl-phosphat), $\varnothing$ 0.28mm

$T_S = 80^\circ\text{C}$

$T_D = 100^\circ\text{C}$

$T_I = 100^\circ\text{C}$

sonstige Bedingungen: unverändert

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p für cis- und trans-Cycloocten wurde aus den entsprechenden Frequenzsätzen berechnet *).

T/K	300	400	500	600	700	800	900
$c_p(\underline{\underline{29b}})$	33.45	45.79	56.92	66.33	74.22	80.86	86.50

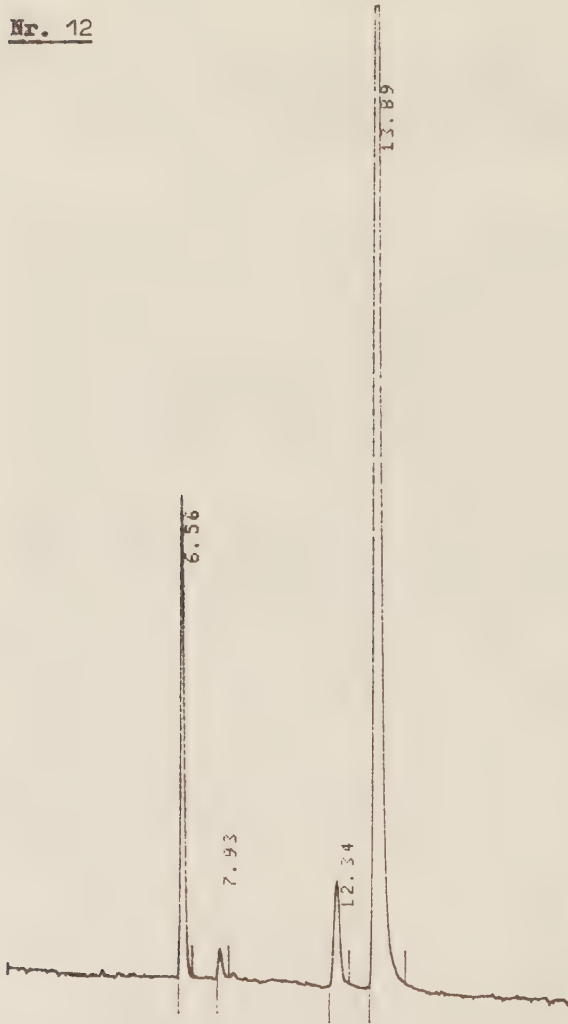
1,7-Octadien ($\underline{\underline{30}}$) wurde durch 'flash'-Pyrolyse des cis-Cyclooctens ($\underline{\underline{29b}}$) in einem mit Quarzsplittern gefüllten Rohr hergestellt.

Substrat	t_R/min	Fläche/% **)	GC-Faktor	Fläche·GC-Faktor
($\underline{\underline{30}}$)	6.56	15.04	.9271	14.15
($\underline{\underline{32}}$)	7.93	0.93	.9495	0.90
($\underline{\underline{29b}}$)	12.34	4.76	.9264	4.49
($\underline{\underline{29a}}$)	13.89	79.27	1	80.46

*) Für das trans-Cycloocten ($\underline{\underline{29a}}$) wurde die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität bereits in Tab. 22, S. 118 angegeben.

**) Bei der Berechnung der Flächenanteile wurden die Anfangskonzentrationen bereits berücksichtigt.

Nr. 12



Gaschromatogramm 5: Thermolyse von trans-Cycloocten (29a)

10.5 Erläuterungen zu Kap. 6: "Geometrische Isomerisierung resonanzstabilisierter Olefine"

Das in Kap. 6.2 verwendete trans-1,3-Pentadien (35a) war zuvor gaschromatographisch gereinigt worden (5.5m SE30 15%, Chromosorp P, 1/4"; $T_s = 50^\circ\text{C}$). Die ebenfalls gaschromatographisch bestimmte Reinheit war $>98.9\%$, wobei es sich bei der Verunreinigung ausschließlich um das cis-Isomer (35b) handelte.

GC-Analyse: vgl. Gaschromatogramm 6

70m Glaskapillarsäule OV 101, $\varnothing = 0.28\text{mm}$

T_s : Die Säulentemperatur wurde für cis- und trans-1,3-Pentadien auf Raumtemperatur gehalten, anschließend für den Standard Cycloheptatrien/Toluol auf 80°C erhöht.

sonstige Bedingungen: unverändert

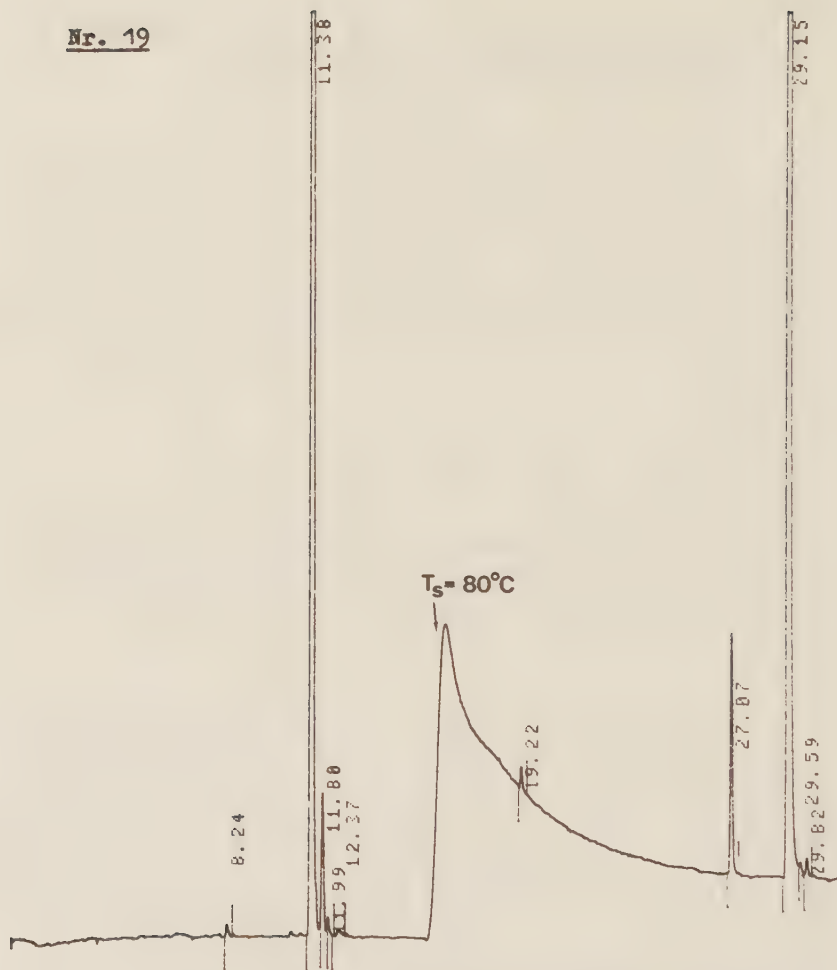
Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p wurde der Datensammlung von Stull, Westrum und Sinke³⁵⁾ entnommen:

T/K	300	400	500	600	700	800	900	1000
c_p	24.90	31.20	36.60	40.90	44.60	47.70	50.30	52.60

Substrat	t_R/min	Fläche/%	GC-Faktor	Fläche·GC-Faktor
(<u>35a</u>)	11.38	98.37	1	98.37
(<u>35b</u>)	11.80	1.63	1	1.63
	19.22	Verunreinigung		
Toluol	27.07	2.62	.9827	2.58
CHT *)	29.15	97.38	1	97.42
sonstige		nicht berücksichtigt		

*) Das eingesetzte CHT enthielt ca. 0.1% Toluol.

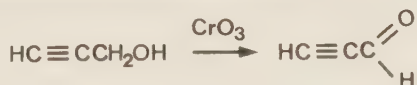
Nr. 19



Gaschromatogramm 6: Thermolyse von trans-1,3-Pentadien (35a)

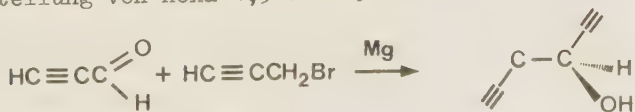
Das in Kap. 6.3 benutzte cis- und trans-Hex-3-en-1,5-diin (33b) und (33a) wurde analog einer Methode von Eglinton und Whiting¹⁰⁷⁾ durch Tosylierung des Hexa-1,5-diin-3-ols und anschließender Eliminierung synthetisiert.

Darstellung von Propargylaldehyd¹⁰⁸⁾



Ein 3l-Dreihalskolben wurde mit einem Thermometer, einem Tropftrichter, einem dünnen Kapillarröhrchen zur Einleitung eines Stickstoffstromes und einem Abgangsrohr versehen, das über ein Manometer mit drei hintereinandergeschalteten Kühlfallen verbunden war (1. Falle: Kochsalz-Eismischung, 2. und 3. Falle: Aceton-Trockeneismischung). In den Kolben wurden 112.1g ($\approx$ 120ml, 2mol) Propargylalkohol und eine gekühlte Lösung von 135ml Schwefelsäure in 200ml Wasser gegeben. Der Kolben wurde mit einem Kochsalz-Eisgemisch gekühlt, während man den Druck des gesamten Systems auf 40- 60mm absenkte. Stickstoff wurde durch die Kapillare eingeleitet. Anschließend wurden unter kräftigem Rühren 210g (2.1mol) Chromtrioxid in 400ml Wasser und 135ml Schwefelsäure in einem Zeitraum von 3 Stunden zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur in einem Bereich zwischen 2 und 10°C gehalten wurde. Dann wurde das Eisbad entfernt und der Druck langsam auf 14- 20mm abgesenkt. Die Kondensate aller drei Fallen wurden vereinigt, über MgSO_4 getrocknet und destilliert (Sdp. 54-57°C). Ausbeute: 25g ($\approx$ 22% d. Th.)

Darstellung von Hexa-1,5-diin-3-ol¹⁰⁹⁾



7.3g ($\approx$ 0.3mol) Magnesium wurden mit 30ml absolutem Ether in einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer

und Rückflußkühler bedeckt (unter Argon). 0.1g Quecksilber-II-chlorid und 3g (0.025mol) Propargylbromid wurden unter Rühren hinzugefügt. Anschließend wurde die Mischung erwärmt, bis die Reaktion begann. Man ließ die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen und fügte eine Lösung von 32.7g (0.275mol) Propargylbromid in 200ml Ether tropfenweise über 2 Stunden unter Rühren hinzu, wobei die innere Temperatur durch Eiskühlung bei 23- 25°C gehalten wurde. Es bildeten sich zwei Phasen, während das Magnesium praktisch völlig verschwand. Die Mischung wurde weitere 10 Minuten gerührt, dann auf -20°C (innere Temperatur) mit einer Aceton-Trockeneislösung gekühlt. Nun gab man eine Lösung von 10.8g (0.2mol) frisch destilliertem Propargylaldehyd in 100ml Ether tropfenweise über 1 Stunde unter fortgesetzter Kühlung zu. Die Mischung wurde 1 Stunde gerührt, dann wurden Eis und Ammoniumchloridlösung hinzugefügt, die wäßrigen Phasen mehrmals mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Salzlösung gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Danach wurde rasch unter Argon destilliert (Sdp. 70- 80°C bei 20mm), wobei ein Rückstand belassen wurde (VORSICHT EXPLOSIONSGEFAHR!). Erneute Destillation über eine Vigreuxkolonne lieferte 6.8g (≈ 36% d. Th.) Hexa-1,5-diin-3-ol als farblose Flüssigkeit (Sdp. 72- 73°C/ 20mm); $n_D^{25} = 1.4755$.

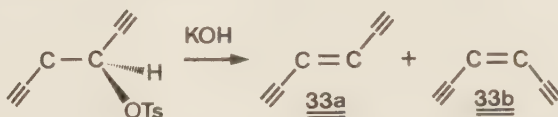
Darstellung von Hexa-1,5-diin-3-yl-p-toluolsulphonat¹⁰⁷⁾



Eine Lösung von 21g (.11mol) p-Toluolsulphonylchlorid wurde in warmem Pyridin (ca. 15ml) rasch abgekühlt, um kleine Kristalle zu erhalten. Unter Kühlung wurden über einen Zeitraum von 30 Minuten 9.2g Hexa-1,5-diin-3-ol (≈ 0.1mol) hinzugefügt. Die Temperatur der Mischung hielt man zwischen 20 und 25°C. Nachdem die exotherme Reaktion abgeklungen war, wurde die Mischung 20 Stunden stengelassen. Danach wurden 30ml Wasser unter Kühlung zugegeben. Sobald die Reaktion nachließ, wurde die Mischung in Wasser gegeben und mit Ether

extrahiert. Die Etherlösung wurde mehrmals mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, anschließend mit Na_2CO_3 -Lösung. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde das Sulphonat in 62%iger Ausbeute gewonnen ($\approx 15.5\text{g}$) (Schmelzpunkt: $74-75^\circ\text{C}$).

Darstellung von Hex-3-en-1,5-diin (33)¹⁰⁷⁾



20g ($\approx 0.08\text{mol}$) Hexa-1,5-diin-3-yl-p-toluolsulphonat wurden langsam zu einer Lösung von 30g KOH in 100ml Wasser bei einer Temperatur von 110°C gegeben. Die sich bei der heftigen Reaktion entwickelnden Dämpfe wurden in 2 gekühlte Fallen (Aceton-Trockeneis) geleitet. Nach Beendigung der Reaktion wurden die Kühlfallen erwärmt, der Inhalt vereinigt und die beiden gebildeten Phasen voneinander getrennt. Die obere Phase wurde über CaCl_2 getrocknet und destilliert.

Ausbeute: 3.2g ($\approx 53\%$ d. Th.)

Das Destillat enthielt ca. 60% trans-Verbindung und 40% cis-Verbindung, die gaschromatographisch getrennt wurden:

Säule: 5.5m SE30 15%, Chromosorp P, $1/4''$

$T_S = 55^\circ\text{C}$

$T_D = 100^\circ\text{C}$

$T_I = 115^\circ\text{C}$

Retentionszeit: $t_R(\underline{\underline{33b}}) = 33\text{min}$ (NMR-Spektrum: Abb. 29, IR-Spektrum: Abb. 30) $\left. \vphantom{\begin{matrix} t_R(\underline{\underline{33b}}) \\ t_R(\underline{\underline{33a}}) \end{matrix}} \right\} 110)$
 $t_R(\underline{\underline{33a}}) = 40\text{min}$ (NMR-Spektrum: Abb. 28, IR-Spektrum: Abb. 31)

GC-Analyse: vgl. Gaschromatogramm 7

70m Glaskapillarsäule OV 101, $\phi = 0.28\text{mm}$

$T_S = 70^\circ\text{C}$

sonstige Bedingungen: unverändert

gaschromatographisch bestimmte Reinheit: $> 98.9\%$ (1.1% 33a)

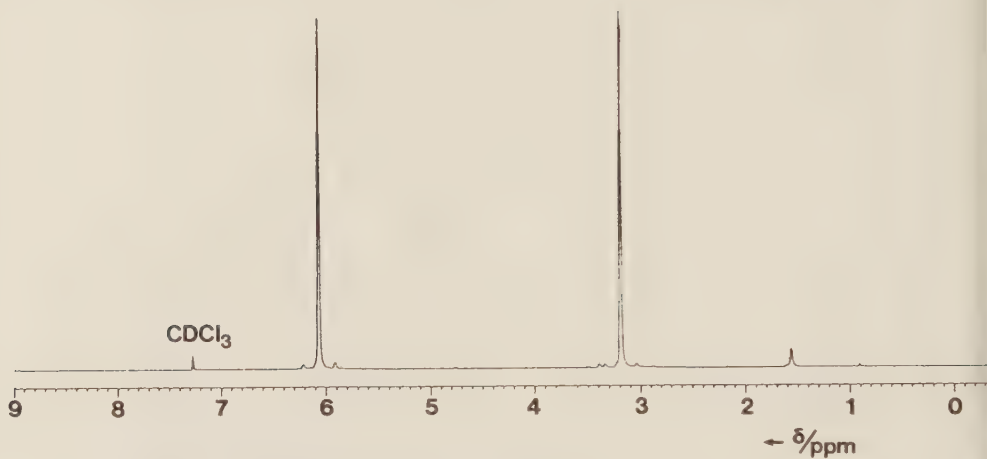


Abb. 28: NMR-Spektrum von (33a)

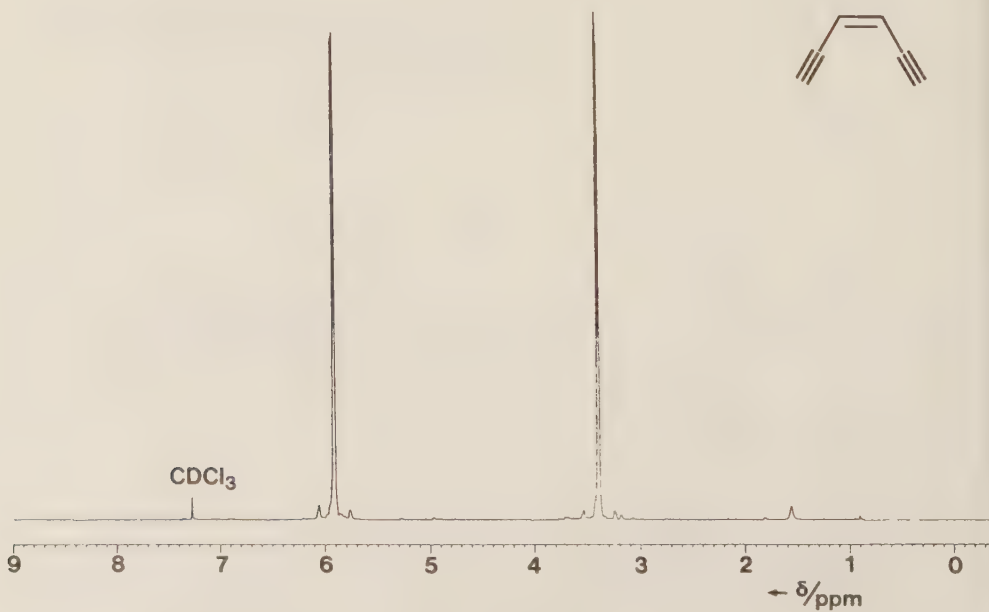
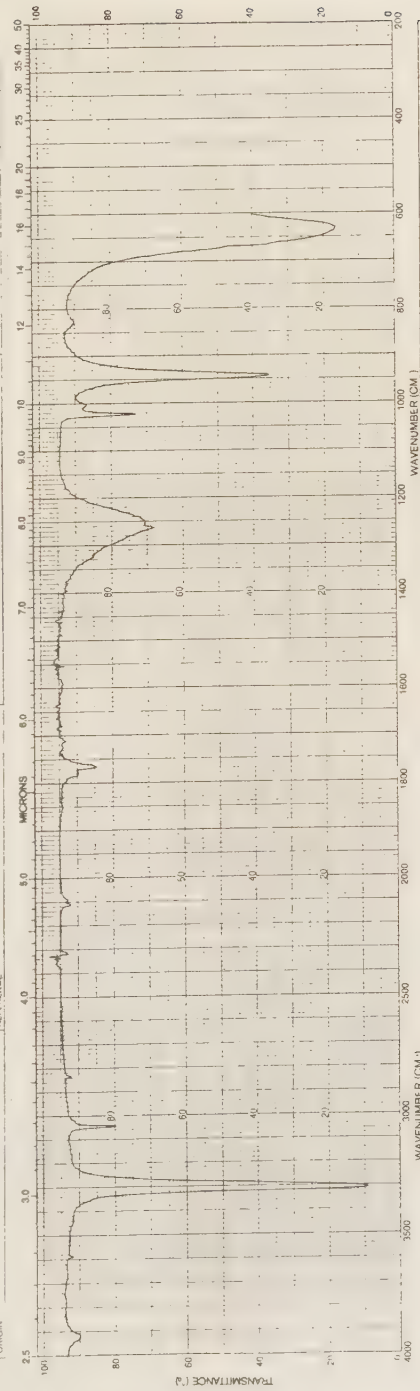


Abb. 29: NMR-Spektrum von (33b)



OPERATOR _____
DATE _____
REF No _____

TIME CONSTANT
CART No. 5500 4737

REMARKS

SOLVENT	CONCENTRATION	CELL PATH	REFERENCE
---------	---------------	-----------	-----------

SAMPLING

ORIGIN

Nr. 18



Gaschromatogramm 7: Thermolyse von cis-Hex-3-en-1,5-diin (33b)

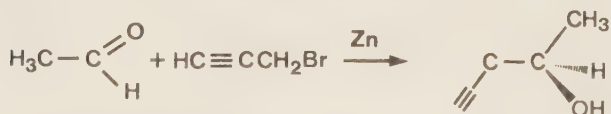
Substrat	t _R /min	Fläche/%	GC-Faktor	Fläche·GC-Faktor
	10.24	Verunreinigung		
(<u>33a</u>)	13.76	26.71	1	26.71
(<u>33b</u>)	15.82	73.29	1	73.29
Toluol	17.04	15.13	.9827	15.17
CHT	18.55	84.87	1	84.83
sonstige		nicht berücksichtigt		

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p wurde nach Benson abgeschätzt⁽⁶⁰⁾:

T/K	300	400	500	600	800	1000	1500
c_p	23.26	29.55	32.67	37.81	41.93	44.64	49.26

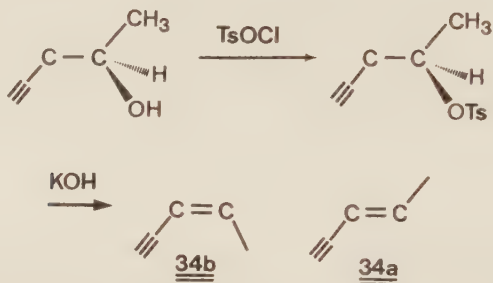
Die Darstellung von cis- und trans-Pent-3-en-1-in (34b) und (34a) erfolgte analog zu der bereits geschilderten Synthese des Hex-3-en-1,5-diins. In diesem Fall wurde das benötigte Pent-4-in-2-ol nicht über eine Grignard-Reaktion, sondern über eine Reformatsky-Reaktion gebildet.

Darstellung von Pent-4-in-2-ol⁽¹¹¹⁾



24g Zn (0.37mol) und 40ml THF wurden in einem 500ml-Dreihalskolben vorgelegt. Über einen Zeitraum von 2.5 Stunden wurde ein Gemisch aus 16g (0.36mol) Acetaldehyd (ca. 20.3ml), 40g (0.34mol) Propargylbromid und 80ml absolutem THF zugetropft. Um die Reaktion in Gang zu setzen, wurde die Mischung leicht erwärmt. Danach wurde sofort wieder mit Eiswasser gekühlt. Nach beendeter Zugabe wurde noch 40 Minuten unter Rückfluß erwärmt. Man ließ die Lösung abkühlen, gab sie dann in ein Gemisch aus 1.5l Eis und 150ml Eisessig und extrahierte schließlich mit 200ml Portionen Ether (ca. 6mal). Die vereinigten Etherphasen wurden mit 2mal 200ml Wasser und mit 10%iger NaHCO_3 -Lösung säurefrei gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und über eine 25cm Vigreuxkolonne destilliert. Ausbeute: 11.5g ($\approx$ 38% d. Th.)

Tosylierung und Eliminierung wurden mit den entsprechend geänderten Mengenangaben, wie auf S. 207f erläutert, durchgeführt^{107,80)}.



11.5g eingesetztes Pent-4-in-2-ol ergaben ca. 21g ($\approx 63.6\%$ d. Th.) Pent-4-in-2-yl-p-toluolsulphonat, die ohne destillative Aufarbeitung 4.7g ($\approx 81.7\%$ d. Th.) des cis- und trans-Pent-3-en-1-ins (34b) und (34a) lieferten.

Die Auftrennung des cis-trans-Gemisches erfolgte wiederum gaschromatographisch:

Säule: 3m QF1 20%, Chromosorp P, 1/4"

$T_S = \text{R.T.}$

$T_D = 80^\circ\text{C}$

$T_I = 90^\circ\text{C}$

Retentionszeit: $t_R(\underline{\underline{34b}}) = 5.5\text{min}$ (NMR-Spektrum: Abb. 33)

$t_R(\underline{\underline{34a}}) = 7\text{min}$ (NMR-Spektrum: Abb. 32)

GC-Analyse: vgl. Gaschromatogramm 8

70m Glaskapillarsäule OV 101, $\phi = 0.28\text{mm}$

T_S : Die Säulentemperatur wurde für cis- und trans-Pent-3-en-1-in auf 40°C gehalten, anschließend für den Standard Cycloheptatrien/Toluol auf 80°C erhöht.

sonstige Bedingungen: unverändert

gaschromatographisch bestimmte Reinheit:

(34a): $> 99.0\%$ (1% 34b)

(34b): $> 99.6\%$ (0.4% 36)

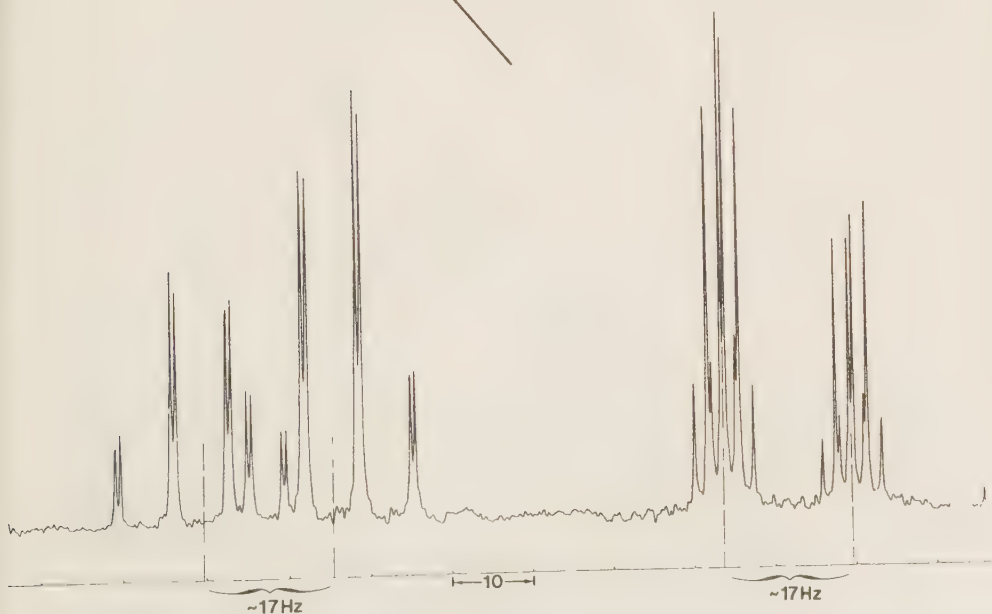
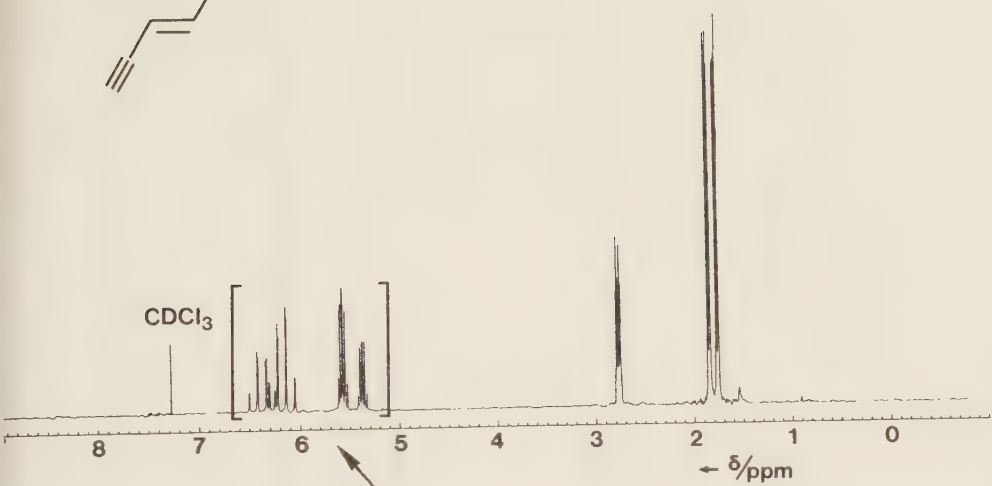


Abb. 32: NMR-Spektrum von (33a)

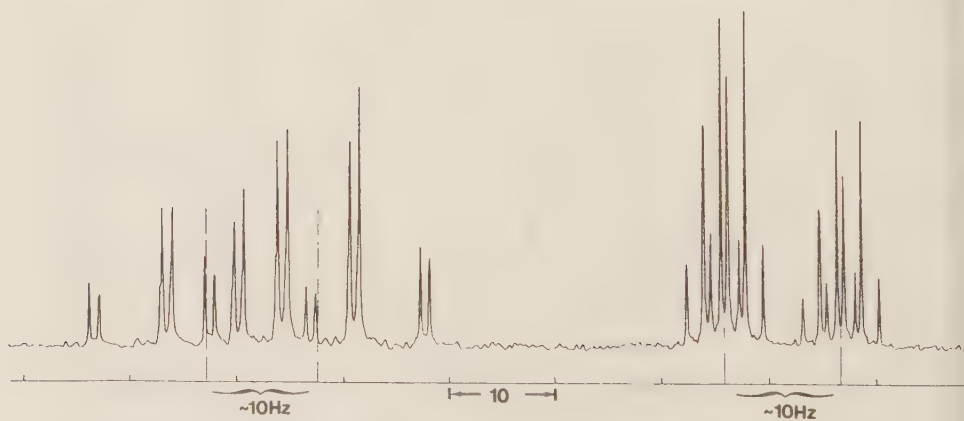
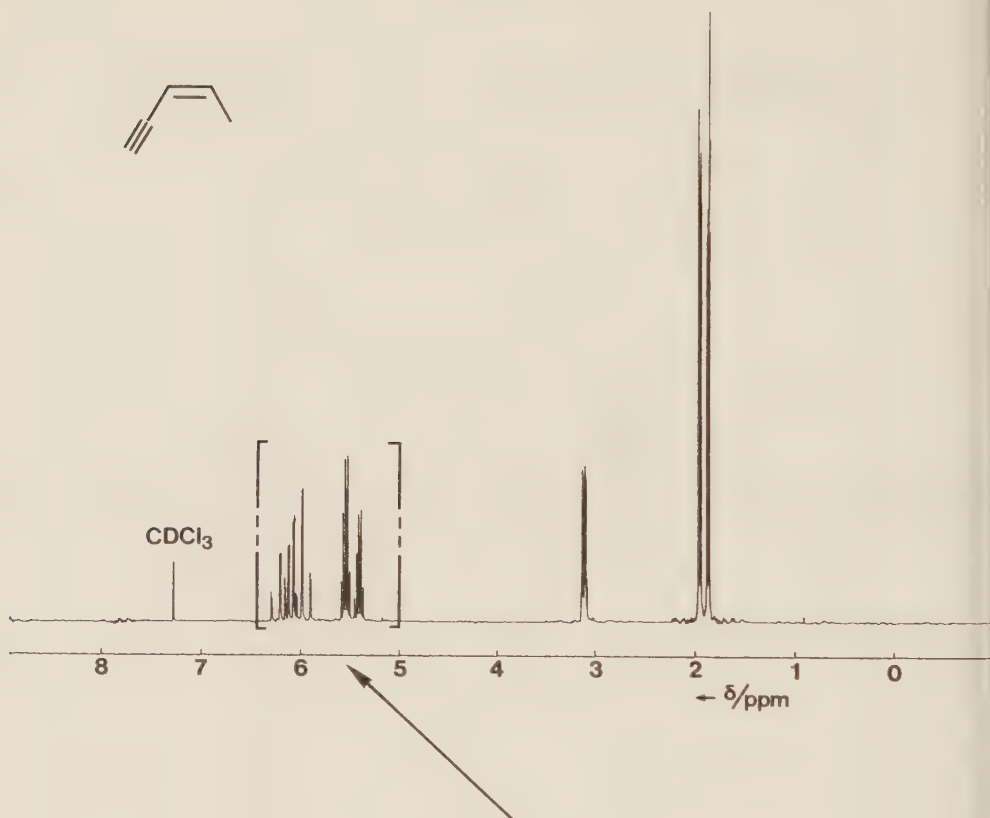
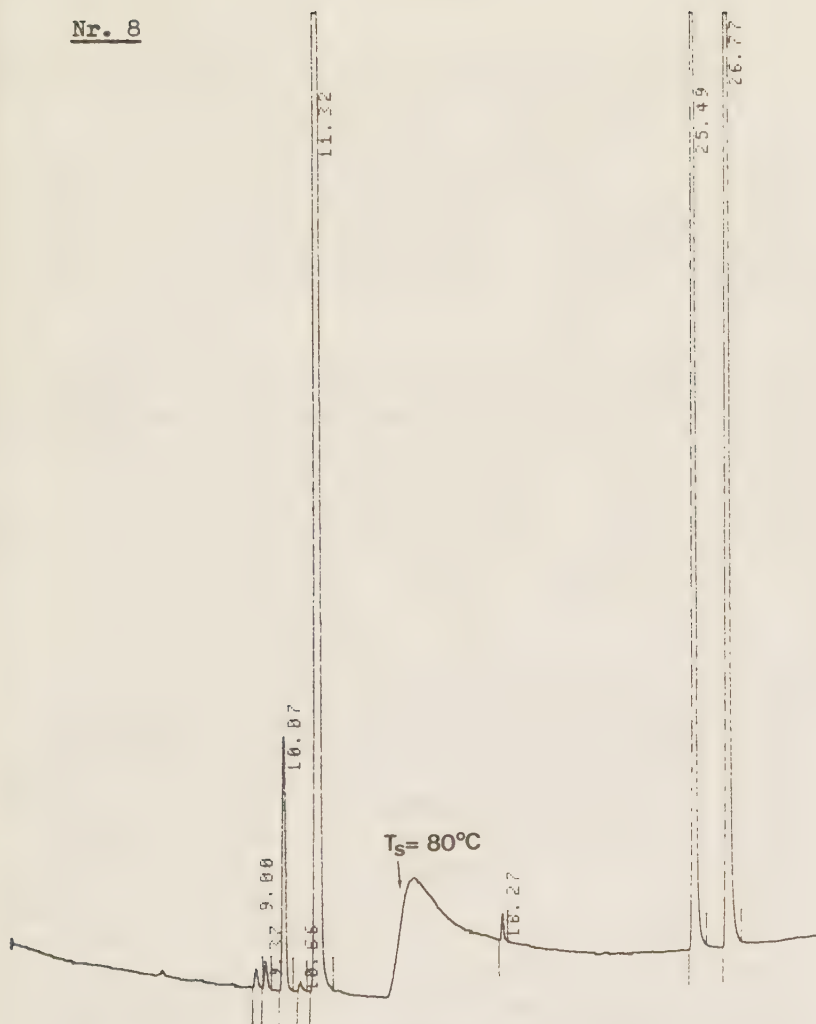


Abb. 33: NMR-Spektrum von (33b)

Nr. 8



Gaschromatogramm 8: Thermolyse von trans-Pent-3-en-1-in (34a)

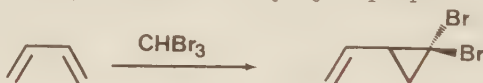
Substrat	t_R /min	Fläche/%	GC-Faktor	Fläche·GC-Faktor
(<u>36</u>) + (<u>37</u>)	9.00	0.86	1.0546	0.91
	9.37			
(<u>34b</u>)	10.07	5.46	1	5.46
(<u>34a</u>)	11.32	93.68	1	93.63
	18.27			
Toluol	25.49	43.81	.9827	43.38
CHT	26.77	56.19	1	56.62
sonstige		nicht berücksichtigt		

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p wurde aus Benson-Inkrementen⁶⁰⁾ abgeschätzt:

T/K	300	400	500	600	800	1000	1500
$c_p(\underline{\underline{34a}})$	22.65	28.19	31.95	36.50	41.83	45.67	51.83
$c_p(\underline{\underline{34b}})$	21.31	27.10	31.14	35.89	41.44	45.41	51.83

Das bei der Thermolyse von cis- und trans-Pent-3-en-1- in (34b) und (34a) ebenfalls gebildete 1,2,4-Pentatrien (36) wurde nach einer Methode von Skattebøl^{112a,b)} dargestellt.

Darstellung von 1,1-Dibrom-2-vinylcyclopropan^{*)}



1,3-Butadien wurde über eine Waschflasche in einen vorher gewogenen und auf -50°C abgekühlten Dreihalskolben eingeleitet. Nach beendetem Einkondensieren wogte man den Kolben schnell (ca. 14g $\approx$ 0.25mol) und verdünnte mit etwa 200ml kaltem Pentan. Der Kolben wurde mit einem KPG-Rührer und einem Tropftrichter versehen. Unter Rühren gab man portionsweise 112g (1.0mol) Kalium-tert.butanolat zu. Bei -20 bis -30°C tropfte man dann in einem Zeitraum von ca. 3 Stunden 192g (.75mol) Bromoform zu. Die Mischung färbte sich hierbei braun und wurde zunehmend viskoser. Es war deshalb notwendig, mehrmals kaltes Pentan zuzugeben (ca. 200ml). Bei der gleichen Temperatur wurde noch 2 Stunden nachgerührt. Zu der kalten Reaktionsmischung ($5-10^{\circ}\text{C}$) wurden unter Rühren 300ml Wasser gegeben. Nach wenigen Minuten entstand eine dunkelbraune Lösung. Man extrahierte die wäßrige Phase 4mal mit je 300ml Ether. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen bis zur Neutralität mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand

*) Ich danke Herrn Priv.-Doz. Dr. U.H. Brinker für die zur Verfügung gestellte ausführliche Versuchsvorschrift.

wurde im Vakuum destilliert (Sdp. 75- 82°C/ 40mm).

Ausbeute: 32g ($\approx$ 60% d. Th.)

Darstellung von 1,2,4-Pentatrien (36)



0.5 g (0.0022mol) der Dibromverbindung wurden in 1ml Ether gelöst und abgekühlt. Der Gasraum über der Lösung wurde mit Argon gespült, um Feuchtigkeit auszuschließen. Nun wurden 1.5ml einer 1.5molaren etherischen Methyllithiumlösung zugesetzt, ohne daß dabei die Temperatur im Reaktionsgefäß anstieg (ca. 0°C). Man rührte eine halbe Stunde nach und quenchte mit Wasser. Die etherische Phase wurde noch einmal mit Wasser gewaschen und dann über MgSO_4 getrocknet. Dies sollte rasch geschehen, um Polymerisation der entstandenen Verbindung zu unterdrücken. Neben dem gewünschten 1,2,4-Pentatrien entstand außerdem Cyclopentadien, das durch Umsetzung mit MSA und anschließender gaschromatographischer Trennung entfernt wurde:

Säule: 5.5m SE30 15%, Chromosorp P, 1/4"

$T_S = \text{R.T.}$

$T_D = 110^\circ\text{C}$

$T_I = 135^\circ\text{C}$

Retentionszeit: $t_R = 37\text{min}$

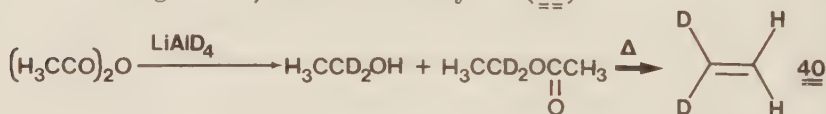
Die Identifizierung erfolgte NMR-spektroskopisch (CCl_4/TMS):

δ: 4.75- 5.30ppm (m, 4H)
 5.55- 6.50ppm (m, 2H)

10.6 Erläuterungen zu Kap. 7:
"Zur Chemie der Ethylene"

Das in Kap. 7 verwendete 1,1-Dideuteroethylen (40) wurde durch Reduktion des Acetanhydrids mit LiAlD_4 und anschließender Thermolyse des Produktgemisches hergestellt:

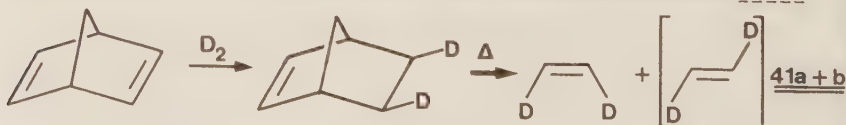
Darstellung von 1,1-Dideuteroethylen (40)



In einem 250ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler wurden zu einer Lösung von 30ml Diglyme und 3g LiAlD_4 7g Ac_2O in 10ml Diglyme unter Eiskühlung tropfenweise gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann tropfte man vorsichtig 4.5ml mit Na_2SO_4 gesättigtes Wasser zu und rührte eine weitere halbe Stunde. Ohne zusätzliche Aufarbeitung wurde sofort filtriert und destilliert. Dabei wurde in einem Bereich von 60- 100°C ca. 2ml eines Gemisches aufgefangen, das zu ca. 30% den dideutერიerten Essigester enthielt (vgl. NMR-Spektrum in Abb. 34).

Das Gemisch wurde ohne vorherige Auftrennung einer 'flash'-Thermolyse bei 680°K ausgesetzt. Die dabei entstandenen gasförmigen Produkte wurden mehrmals umkondensiert. Die Identifizierung des 1,1-Dideuteroethylens (40) erfolgte IR-spektroskopisch⁹⁶⁾ (vgl. Abb. 26, S. 166).

Darstellung von cis- und trans-1,2-Dideuteroethylen (41a+b)



In einem 250ml Dreihalskolben wurden 100ml THF, 2g Pd/C und 23g (0.25mol) Norbornadien vorgelegt. Nachdem von

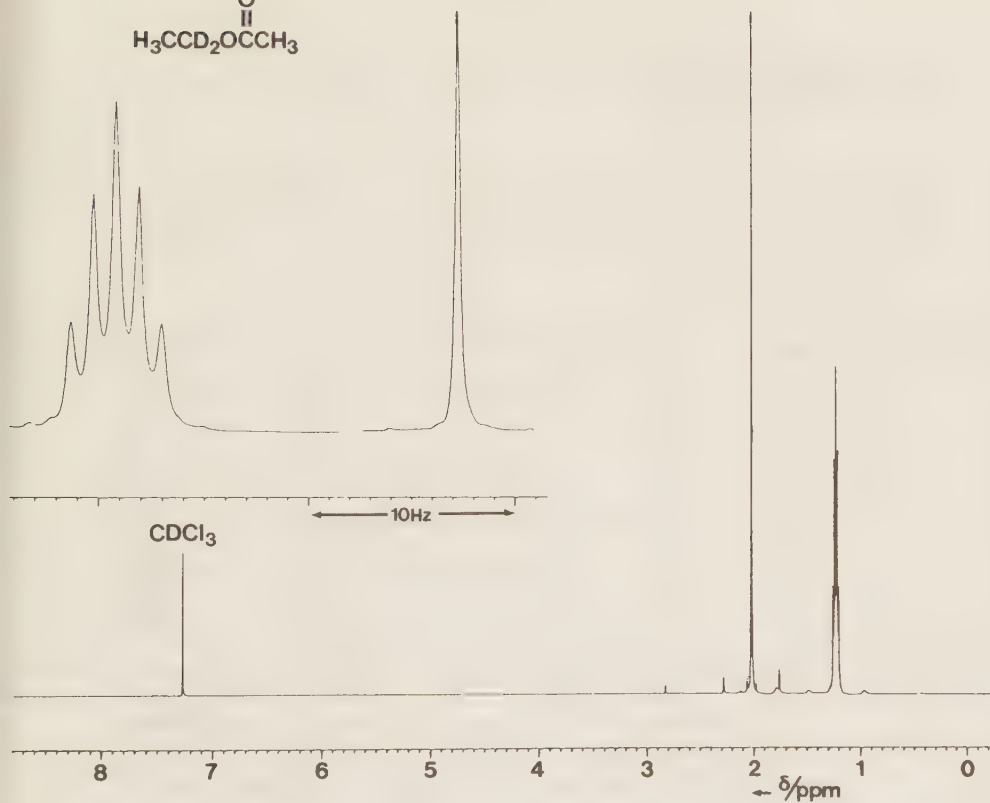
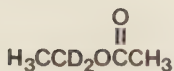


Abb. 34: NMR-Spektrum des dideuterierten Essigesters

dieser Mischung ca. 5.6l (0.25mol) D_2 aufgenommen worden waren, wurde das THF am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand enthielt ca. 60% dideuteriertes Norbornen (vgl. NMR-Spektrum in Abb. 35).

Das Gemisch wurde ohne Reinigung einer 'flash'-Pyrolyse bei 730°K unterworfen. Die gasförmigen Produkte wurden mehrere Male umkondensiert und schließlich IR-spektroskopisch identifiziert (vgl. Abb. 25, S. 166), wobei in der Hauptsache cis-1,2-Dideuteroethylen (41a) nachgewiesen wurde.

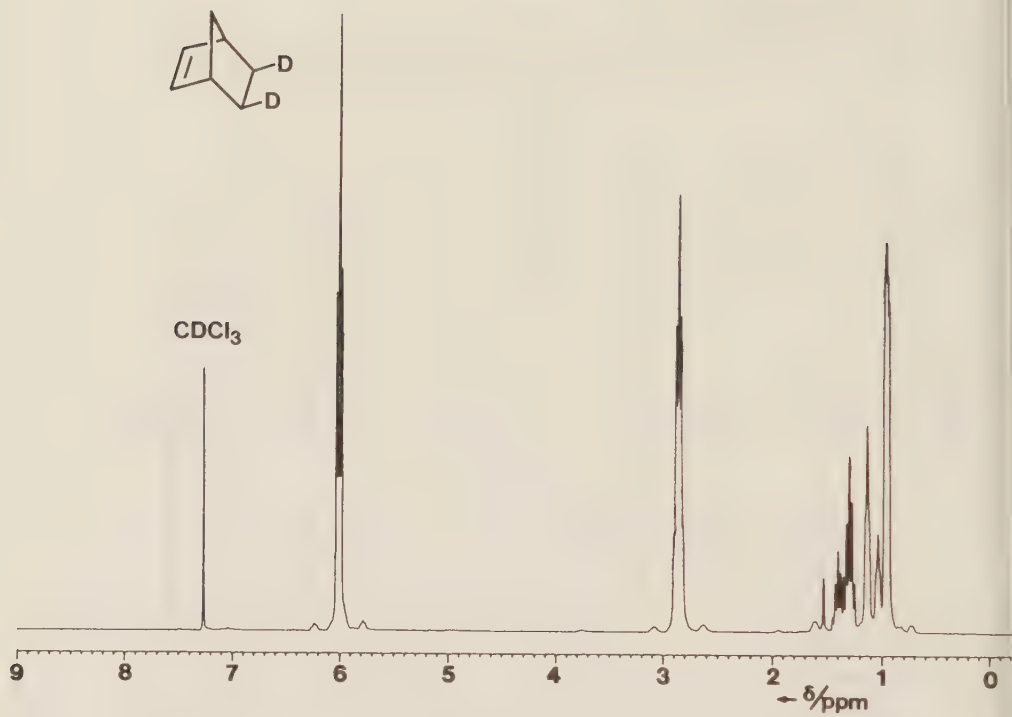


Abb. 35: NMR-Spektrum des dideuterierten Norbornens

10.7 Erläuterungen zu Kap. 8

"Thermolyse von cis- und trans-1-Methyl-2-vinyloxiran"

Wie bereits in Kap. 8 erwähnt, wurde das cis- und trans-1-Methyl-2-vinyloxiran (48a) und (48b) sowie alle Referenzsubstanzen von Herrn Dipl.-Chem. D. Schröer synthetisiert.

GC-Analyse: vgl. Gaschromatogramm 9

70m Glaskapillarsäule Squalan, $\varnothing = 0.28\text{mm}$

$T_s = R.T.$

sonstige Bedingungen: unverändert

gaschromatographisch bestimmte Reinheit:

(48a): 98.3% (1.4% (48b) und 0.3% (50))

(48b): 99.5% (0.2% (48a) und 0.3% (50))

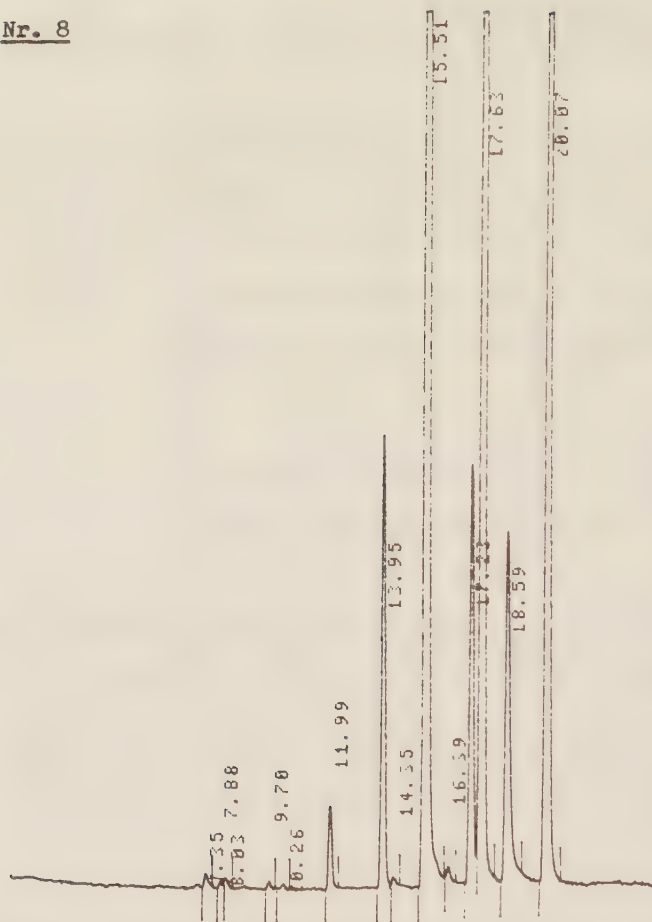
Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p wurde wiederum aus Benson-Inkrementen⁶⁰⁾ abgeschätzt:

T/K	300	400	500	600	800	1000	1500
$c_p^*)$	30.85	35.73	41.04	46.39	55.24	61.19	69.29

*) gilt sowohl für (48a) als auch für (48b)

Substrat	t_R/min	Fläche/%	GC-Faktor	Fläche GC-Faktor
Hexatrien	9.70	Verunreinigung		
	11.99	1.44	1	1.44
	13.95	8.01	1	8.01
	15.51	73.94	1	73.94
	17.23	8.33	1	8.33
	17.63	55.63	1	55.51
	18.59	8.27	1	8.27
Cyclohexadien	20.07	44.37	1.0049	44.49
sonstige		nicht berücksichtigt		

Nr. 8



Gaschromatogramm 9: Thermolyse von cis- und trans-1-Methyl-
2-vinylloxiran (48a) und (48b)

A N H A N G I

Ableitung 1: *)

$$\underline{1} \quad p_1 u_1 = p_2 u_2 \quad \cong \text{Gl. 2}$$

$$\underline{2} \quad p_1 + p_1 u_1^2 = p_2 + p_2 u_2^2 \quad \cong \text{Gl. 3}$$

$$\underline{3} \quad H_1 + \frac{1}{2} u_1^2 = H_2 + \frac{1}{2} u_2^2 \quad \cong \text{Gl. 4}$$

Für ein ideales Gas sind c_p und c_v konstant und temperaturunabhängig, so daß gilt:

$$c_p - c_v = R'$$

wobei $R' = \text{spezifische Gaskonstante} = \frac{R}{M}$

$M = \text{Molekulargewicht}$

$\gamma = c_p / c_v = \text{Verhältnis der Wärmekapazitäten}$

$$\hookrightarrow H = c_p T = \left(\frac{R'}{c_p - c_v} \right) c_p T = \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) R' T = \text{Enthalpie} \quad \underline{4}$$

$$\text{ideales Gasgesetz: } \frac{p}{\rho} = R' T \quad \underline{5}$$

$$\hookrightarrow \underline{4} \cap H = \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \frac{p}{\rho} \quad \underline{6}$$

$$\underline{3} + \underline{6} \cap \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \frac{p_1}{\rho_1} + \frac{1}{2} u_1^2 = \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1} \right) \frac{p_2}{\rho_2} + \frac{1}{2} u_2^2 \quad \underline{7}$$

$$\underline{1} + \underline{2} \cap u_1^2 = \frac{p_2 - p_1}{\left[\rho_1 - \rho_2 \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right)^2 \right]} \quad \underline{8}$$

*) Zeichenerklärungen:

$\cap$ 'daraus folgt'

$\hookrightarrow$ 'nach Umformung'

$\hookrightarrow$ 'eingesetzt in'

$$1, 7 + 8 \quad \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \right) \frac{p_1}{\rho_1} + \frac{1}{2} \frac{p_2 - p_1}{\left[\rho_1 - \rho_2 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^2 \right]} = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \right) \frac{p_2}{\rho_2} + \frac{1}{2} \left[\frac{p_1}{p_2} \right]^2 \frac{p_2 - p_1}{\left[\rho_1 - \rho_2 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^2 \right]}$$

Multiplikation mit $\left[\rho_1 - \rho_2 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^2 \right] [\gamma-1]$:

$$\odot \quad - \gamma p_1 p_2 + \gamma p_2 p_1 + \gamma p_1 p_1 - \gamma p_2 p_2 + p_2 p_1 + p_2 p_2 - p_1 p_1 - p_1 p_2 = 0$$

$$\odot \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{1 - \frac{p_1}{p_2} \left[\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right]}{\frac{p_1}{p_2} - \left[\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right]} \quad \text{bzw.} \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{\left[\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right] + \frac{p_2}{p_1}}{\left[\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right] \frac{p_2}{p_1} + 1} \quad 9, 10$$

$$1 + 2 \odot \quad \frac{p_2}{p_1} = 1 + \frac{p_1 u_1^2}{p_1} \left[1 - \frac{p_1}{p_2} \right] \quad \parallel$$

Def.: $M_1 = \frac{u_1}{a_1} = \text{Machzahl} \quad \underline{12} \hat{=} \text{Gl. 5}$

$a_1 = \sqrt{\gamma R' T_1} = \text{Schallgeschwindigkeit bei } T_1$

$$\hookrightarrow \underline{12} \odot M_1 = u_1 \left(\frac{p_1}{\gamma p_1} \right)^{1/2} \quad \underline{13}$$

$$\parallel + \underline{13} \odot \quad \frac{p_2}{p_1} = 1 + \gamma M_1^2 \left[1 - \frac{p_1}{p_2} \right] \quad \underline{14}$$

$$\underline{10} + \underline{14} \odot \quad \left[\frac{p_2}{p_1} \right]^2 - \left[\frac{p_2}{p_1} \right] \left[\frac{2 \gamma M_1^2 + 2}{\gamma + 1} \right] = - \frac{2 \gamma M_1^2 - \gamma + 1}{\gamma + 1} \quad \underline{15}$$

Durch Auflösen der quadratischen Gleichung erhält man:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2 \gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad \underline{16} \hat{=} \text{Gl. 7}$$

$$\underline{10} + \underline{16} \curvearrowright \frac{p_2}{p_1} = \frac{M_1^2(Y+1)}{M_1^2(Y-1)+2}$$

$$\underline{17} \hat{=} Gl. 8$$

$$\underline{16} + \underline{17} \quad \frac{p_2}{p_1} \frac{p_1}{p_2} = \frac{T_2}{T_1} = \frac{\left[Y^{M_1^2} - \frac{Y-1}{2} \right] \left[\frac{Y-1}{2} M_1^2 + 1 \right]}{\left[\frac{Y+1}{2} \right]^2 M_1^2}$$

$\hookrightarrow \underline{5}$

$$\underline{18} \hat{=} Gl. 9$$

Ableitung 2:

$$1+3 \hookrightarrow H_1 + \frac{1}{2} u_1^2 = H_2 + \frac{1}{2} \left[\frac{p_1}{p_2} u_1 \right]^2 \quad 19$$

$$u_1 = v_i - v_1 = v_i \quad (\text{für } v_1 = 0)$$

$$\hookrightarrow 19 \hookrightarrow \frac{p_1}{p_2} = \sqrt{1 - \frac{2 \Delta H_{21}}{v_i^2}}, \text{ wobei } \Delta H_{21} = H_2 - H_1 \quad \underline{20}, \underline{21} \hat{=} \text{Gl. } 21$$

$$1+2 \hookrightarrow p_1 + p_1 u_1^2 = p_2 + p_2 \left[\frac{p_1}{p_2} \right]^2 u_1^2 \quad 22$$

Division durch p_2 :

$$\hookrightarrow \hookrightarrow \left[\frac{p_1}{p_2} \right]^2 v_i^2 - \left[\frac{p_1}{p_2} \right] (R' T_1 + v_i^2) + R' T_2 = 0,$$

wobei $R' = \text{spezifische Gaskonstante} = \frac{R}{w}$

$w = \text{mittleres Molekulargewicht}$

Durch Auflösen der quadratischen Gleichung erhält man:

$$\left(\frac{p_1}{p_2} \right)' = \frac{-\sqrt{(R' T_1 + v_i^2)^2 - 4 R' T_2 v_i^2} + R' T_1 + v_i^2}{2 v_i^2} \quad \underline{23} \hat{=} \text{Gl. } 23$$

$$u_2 = v_i - v_2$$

$$\hookrightarrow 3 \quad H_1 + \frac{1}{2} v_i^2 = H_2 + \frac{1}{2} (v_i - v_2)^2 \quad 24$$

$$\underline{21} + \underline{24} \hookrightarrow v_2 = v_i - \sqrt{v_i^2 - 2 \Delta H_{21}} \quad \underline{25} \hat{=} \text{Gl. } 25$$

$$\underline{5} \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1} \left(\frac{1}{p_1/p_2} \right) \quad \underline{26}$$

$$\underline{20} + \underline{26} \quad p_2 = \frac{T_2 p_1}{T_1} \left(1 - \frac{2 \Delta H_{21}}{v_i^2} \right)^{-1/2} \quad \underline{27} \hat{=} \text{Gl. 24}$$

Ableitung 3:

$$\underline{28} \quad \rho_2 u_2' = \rho_5 u_5$$

$$\underline{29} \quad p_2 + \rho_2 u_2'^2 = p_5 + \rho_5 u_5^2$$

$$\underline{30} \quad H_2 + \frac{1}{2} u_2'^2 = H_5 + \frac{1}{2} u_5^2$$

$$u_5 = V_R - v_5 = V_R \quad (\text{für } v_5 = 0)$$

$$u_2' = V_R + v_2$$

$$\hookrightarrow \underline{28} \quad \rho_5 = \frac{\rho_2 (u_5 + v_2)}{u_5} \quad \underline{31}$$

$$\underline{5} + \underline{29} \quad \rho_2 R' T_2 + \rho_2 (u_5 + v_2)^2 = \rho_5 R' T_5 + \rho_5 u_5^2 \quad \underline{32}$$

$$\circ \circ \quad u_5^2 v_2 + u_5 (R' T_2 + v_2^2 - R' T_5) - R' T_5 v_2 = 0$$

Durch Auflösen der quadratischen Gleichung erhält man:

$$u_5 = \frac{\sqrt{R' T_5 4 v_2^2 + (R' T_2 + v_2^2 - R' T_5)^2} - (R' T_2 + v_2^2 - R' T_5)}{2 v_2} \quad \underline{33}$$

$$\underline{30} \quad \Delta H_{52} = H_5 - H_2 = \frac{1}{2} (u_5 + v_2)^2 - \frac{1}{2} u_5^2$$

$$\circ \circ \quad u_5 = \frac{\Delta H_{52} - \frac{1}{2} v_2^2}{v_2} = \frac{2 \Delta H_{52} - v_2^2}{2 v_2} \quad \underline{34}$$

$$\underline{33} \cdot \underline{34} \quad \Delta H_{52} = R' (T_5 - T_2) + [(v_2^2 + R' T_2 - R' T_5)^2 + 4 v_2^2 R' T_5]^{1/2} \quad \underline{35} \hat{=} G1. 2$$

$$\underline{31} + \underline{34} \quad \frac{\rho_5}{\rho_2} = \frac{2 \Delta H_{52} + v_2^2}{2 \Delta H_{52} - v_2^2} \quad \underline{37}$$

$$\underline{37} + \underline{5} \quad p_{5I} = \frac{T_5 I p_2}{T_2} \left[\frac{2 \Delta H_{52} + v_2^2}{2 \Delta H_{52} - v_2^2} \right] \quad \underline{38} \hat{=} G1. 28$$

A N H A N G II

Robinson und Holbrock⁴⁰⁾ leiten folgenden Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen Zerfalls k_{uni} ab:

$$k_{\text{uni}} = \frac{L^{\ddagger} Q_1^+}{h Q_1 Q_2} \int_{E^+=0}^{\infty} \frac{\left\{ \sum_{E_{\text{VR}}^+=0}^{E^+} P(E_{\text{VR}}^+) \right\} \exp(-E^+/kT) dE^+}{1 + k_a(E_0 + E^+)/k_2 [M]} \left(\exp \left[-\frac{E_0}{kT} \right] \right)$$

mit $L^{\ddagger}$ = Reaktionswegentartung (statistischer Faktor)

Q_1^+ , Q_1 = Zustandssumme für die adiabatischen Rotationen

Q_2 = Zustandssumme für alle aktiven Arten des Moleküls A (Schwingung, int. Rotation)

$\sum_{E_{\text{VR}}^+=0}^{E^+} P(E_{\text{VR}}^+) =$ Gesamtzahl der Schwingungs-Rotations-Quantenzustände des aktivierten Komplexes mit Energien $\leq E^+$

E^+ = Gesamte nicht-fixierte Energie eines gegebenen aktivierten Komplexes A^+ mit $E^+ = E^* - E_0$

E_0 = Differenz der Grundzustandsenergien von A^+ und A

A^+ = aktivierter Komplex

A^* = aktiviertes Molekül

$k_a(E_0 + E^+) = k_a(E^*) =$ Geschwindigkeitskonstante der A^+ -Bildung aus dem aktivierten Molekül A^* als Funktion von E^*

k_2 = Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung

$[M]$ = Konzentration des Stoßpartners

h = Plancksche Konstante

k = Boltzmann Konstante

Unter Vernachlässigung der Rotationszustände läßt sich die Anzahl der Schwingungszustände $\sum P(E_v^+)$ entweder exakt durch direktes Zählen (Beyer-Swinehart-Algorithmus)^{41a,b)} oder näherungsweise durch das Whitten-Rabinovitch Verfahren bestimmen⁴⁰⁾.

Die ursprüngliche RRKM-Theorie behandelt die Aktivierung und Desaktivierung als Einstufenprozeß, ganz im Gegensatz zum sogenannten 'step-ladder'-Prozeß, in dem die Moleküle in einer Serie kleiner Schritte Energie aufnehmen bzw. abgeben. Eine erste Näherung des limitierten Energie-Transfers durch Stoß kann man durchführen, indem man $k_2[M]$ durch $\lambda Z p$ ersetzt, wobei

λ = konstante Stoß-Desaktivierungseffizienz

$Z p$ = Stoß-Geschwindigkeitskonstante.

Vor allem bei hohen Temperaturen und in Verbindung mit schwachen Stoßpartnern, d.h. das angeregte Molekül wird nicht in einem einzigen Stoß desaktiviert, lassen sich die Verhältnisse besser durch ein 'weak collision'-Modell beschreiben. Die Energie der mittleren Stufenhöhe $\langle \Delta E \rangle$ wurde von Troe^{41b)} mit der Stoßeffizienz β_c in Beziehung gesetzt:

$$\frac{\beta_c}{1 - \beta_c^{1/2}} = \frac{-\langle \Delta E \rangle}{F_E kT}$$

mit

$$F_E = \frac{E^+}{kT} \sum \frac{N(E^+ + E_0)}{N(E_0)} \exp(-E^+/kT)$$

$N(E)$ = Dichte der Quantenzustände oder Zahl der Quantenzustände pro Energieeinheit nahe bei E

Die mittlere Energie $\langle \Delta E \rangle$, die pro Stoß abgeführt wird, wurde anhand der von Troe erstellten Tabelle^{42,43)} zu ca. 3 KJ/mol abgeschätzt. Die Schrittweite der Integration wurde auf 1.0 Kcal/mol und die obere Integrationsgrenze auf 70 Kcal/mol festgelegt.

Da die Schwingungsfrequenzen des Übergangszustandes nicht bekannt sind, wurden sie mit Hilfe der Aktivierungsentropie konstruiert, wobei die Schwingung bei 723 cm^{-1} zur Reaktionskoordinate erklärt wurde. Dabei gilt:⁴⁰⁾

$$S_V(A^+) = S_V(A) + \Delta S_V^\ddagger$$

mit: $S_V(A)$ = Schwingungsentropie des nicht-angeregten Moleküls A

$S_V(A^+)$ = Schwingungsentropie des aktivierten Komplexes A^+

$\Delta S_V^\ddagger$ = Aktivierungsentropie pro einzelnen Reaktionsweg (hier $L^\ddagger = 2$)

Die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ kann man mittels des experimentell bestimmten A-Faktors der Methylcyclopropan-Thermolyse aus folgender Gleichung ermitteln:⁴⁰⁾

$$\Delta S_V^\ddagger = 4.756 \log_{10}(1.766 \cdot 10^{-11} A_\infty / L^\ddagger T)$$

Die Berechnungen zeigten sich wenig sensitiv gegenüber einer veränderten Wahl der Frequenz, die zur Reaktionskoordinate bestimmt wurde.

E_0 wurde aus der experimentellen Aktivierungsenergie E_∞ wie folgt berechnet:⁴⁰⁾

$$E_0 = E_\infty - RT - \langle E^\ddagger \rangle + \langle E \rangle, \text{ wobei}$$

$\langle E \rangle$ = mittlere thermische Schwingungsenergie

Die Lennard-Jones-Stoßzahl kann nach Troe⁴⁴⁾ folgendermaßen berechnet werden:

$$Z_{LJ} = 4.87 \cdot 10^{14} \sqrt{T/1000} \sqrt{20/\mu_{A-B} (\sigma_{A-B}/5)^2} \Omega_{A-B}^{(2,2)}$$

$$\sigma_{A-B} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} = \text{Stoßquerschnitt der beiden Stoßpartner} \\ (\text{hier } \sigma_{A-B} = 4.428 \text{ \AA})$$

$$\mu_{A-B} = \sqrt{\frac{\epsilon_A}{K} \frac{\epsilon_B}{K}} = \text{reduzierte Masse der beiden Stoßpartner} \\ (\text{hier } \mu_{A-B} = 22.98 \text{ g/mol})$$

$$\Omega_{A-B}^{(2,2)} = \left[0.636 + 0.567 \lg \left(\frac{KT}{\epsilon_{A-B}} \right) \right]^{-1} = \text{Stoßintegral}$$

ϵ = Potentialtiefe des Lennard-Jones Potentials

Während ϵ und σ für Argon tabelliert sind⁴⁵⁾, müssen sie für den Stoßpartner Methylencyclopropan nach der Stiel-Thodos-Methode⁴⁵⁾ aus den kritischen Daten abgeleitet werden:

$$\frac{\epsilon}{K} = 65.3 T_c Z_c^{18/5} = 269.7^\circ K$$

$$\sigma = 0.1866 V_c^{1/3} Z_c^{6/5} = 5.314 \text{ \AA} ,$$

wobei die kritischen Zustände V_c , T_c und P_c wiederum nach der Lydersen-Methode aus Inkrementen abgeschätzt werden können:⁴⁵⁾

$$T_b/T_c = 0.567 + \Sigma \Delta T - (\Sigma \Delta T)^2 = 454.2^\circ K$$

mit T_b = Siedepunkt Methylencyclopropan = $281^\circ K$

$$P_c = \frac{M}{(\Sigma \Delta p + 0.34)^2} = 48.14 \text{ atm}$$

$$V_c = 40 + \Sigma \Delta V = 210 \text{ cm}^3/\text{g mol}$$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} = 0.271$$

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) S.W. Benson und H.E. O'Neal: Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions, NSRDS-NBS 21, U.S. Government Printing Office, Washington D.C. (1970)
- 2) A. Lifshitz: Shock Waves in Chemistry, M. Dekker, Inc., New York - Basel (1981)
- 3) A.G. Gaydon und I.R. Hurle: The Shock Tube in High-Temperature Chemical Physics, Chapman and Hall Ltd. London (1963), S. 9
- 4) a) H. Oertel: Stossrohre, Springer Verlag, Wien - New York (1966)
b) E.F. Greene und J.P. Toennies: Chemical Reactions in Shock Waves, E. Arnold Ltd. London (1964)
c) A.G. Gaydon, I.R. Hurle
- 5) A.G. Gaydon, I.R. Hurle, S. 14
- 6) E.F. Greene, J.P. Toennies, S. 13ff
- 7) A.G. Gaydon, I.R. Hurle, S. 24
- 8) *ibid.*, S. 25
- 9) *ibid.*, S. 26f
- 10) *ibid.*, S. 27
- 11) *ibid.*, S. 20
- 12) *ibid.*, S. 20
- 13) *ibid.*, S. 61ff
- 14) T.K. Parrott: Dissertation London 1977
- 15) E. Tschuikow-Roux, J.M. Simmie und W.J. Quiring: *Astronautica Acta*, 15, 511 (1970)
- 16) U. Hoffmann und H. Hofmann: Einführung in die Optimierung, Verlag Chemie GmbH (1971)
- 17) A. Lifshitz, H.F. Carroll und S.H. Bauer: *J. Chem. Phys.* 39, 1661 (1963)

- 18) E.A. Dorko, D.B. McGhee, C.E. Painter, A.J. Caponnetchi und R.W. Crossley: J. Phys. Chem. 75, 2526 (1971)
- 19) J.A. Barnard und T.K. Parrott: J.C.S. Far. Trans. I, 2404 (1976)
- 20) a) W. Tsang: J. Chem. Phys. 40, 1171 (1964)
b) W. Tsang: J. Chem. Phys. 40, 2487 (1964)
- 21) A. Lifshitz und A. Schechner: Isr. J. Chem. 12, 729 (1974)
- 22) E. Tschuikow-Roux: Physics of Fluids 8, 821 (1965)
- 23) P. Vieille: C.R. Acad. Sci., Paris 129, 1228 (1899)
- 24) a) H.S. Glick, W. Squire und A. Hertzberg: 5th Int. Symposium on Combustion, Reinhold Publishing Corporation, New York (1955)
b) H.S. Glick, W. Squire und A. Hertzberg: J. Chem. Phys. 27, 850 (1957)
- 25) A. Lifshitz, S.H. Bauer und E.L. Resler: J. Chem. Phys. 38, 2056 (1963)
- 26) J.N. Bradley und M.A. Friend: Trans. Far. Soc. 67, 72 (1971)
- 27) E. Tschuikow-Roux und J.E. Marte: J. Chem. Phys. 42, 2049 (1965)
- 28) a) R.A. Strehlow und A.H. Cohen: J. Chem. Phys. 28, 983 (1958)
b) R.A. Strehlow und A.H. Cohen: J. Chem. Phys. 30, 257 (1959)
- 29) A. Lifshitz, A. Bar-Nun, P.C.T. deBoer und E.L. Resler: J. Chem. Phys. 53, 3050 (1970)
- 30) A. Bar-Nun und A. Lifshitz: J. Chem. Phys. 47, 2878 (1976)
- 31) H.L. Goltz und J.B. Moffat: J. Chromatogr. Sci. 8, 596 (1970)
- 32) W. Grimme, L. Schumachers, W.R. Roth und R. Breuckmann: Chem. Ber. 114, 3197 (1981)

- 33) A. Lifshitz und P. Kahana: J. Phys. Chem. 85, 2827 (1981)
- 34) a) K.N. Klump und J.P. Chesick: J. Amer. Chem. Soc. 85, 130 (1963)
b) W.C. Herndon und L.L. Lowrey: J. Amer. Chem. Soc. 86, 1922 (1964)
c) B.J. Gaynor, R.G. Gilbert, K.D. King und J.C. Mackie: Int. J. Chem. Kinet. 8, 695 (1976)
d) S.H. Luu, L. Glänzer und J. Troe: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 855 (1975)
- 35) D.R. Stull, E.F. Westrum, Jr. und G.C. Sinke: The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, J. Wiley & Sons, Inc., New York - London - Sydney - Toronto (1976)
- 36) a) W.v.E. Doering und G.H. Beasley: Tetrahedron 29, 2231 (1973)
b) S.W. Orchard und B.A. Thrush: J.C.S. Chem. Comm., 14 (1973)
- 37) a) A.D. Clements und H.M. Frey: J.C.S. Faraday Trans. I, 1637 (1976)
b) A.D. Clements, H.M. Frey und R. Walsh: J.C.S. Faraday Trans. I, 1340 (1977)
- 38) H. Meier: Dissertation Bochum 1981
- 39) R. Krishnan, M.J. Frisch, J.A. Pople und P.v.R. Schleyer: Chem. Phys. Letters 79, 408 (1981)
- 40) P.J. Robinson und K.A. Holbrook: Unimolecular Reactions, Wiley Interscience, London - New York - Sydney - Toronto (1972)
- 41) a) T. Beyer und D.F. Swinehart: Comm. Assoc. Comput. Mach. 16, 379 (1973)
b) D.C. Astholz, J. Troe und W. Wieters: J. Chem. Phys. 70, 5107 (1979)
- 42) M. Quack und J. Troe: Gas Kinet. Energy Transfer 2, 175 (1977)

- 43) J. Troe: J. Phys. Chem. 83, 114 (1979)
- 44) J. Troe und W. Wieters: J. Chem. Phys. 71, 3931 (1979)
- 45) R.C. Reid und T.K. Sherwood: The Properties of Gases and Liquids, McGraw Hill, New York (1966)
- 46) R.W. Mitchell und J.A. Merritt: Spectrochimica Acta 27A, 1609 (1971)
- 47) a) S.N. Deming und S.L. Morgan: Analytical Chemistry 45, 2791 (1973)
b) S.N. Deming und L.P. Parker, Jr.: CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry 7, 187 (1978)
- 48) L.B. Harding: J. Amer. Chem. Soc. 103, 7469 (1981)
- 49) W.R. Roth, E. Vogel: in Vorbereitung
- 50) M.J.S. Dewar und H.N. Schmeising: Tetrahedron 5, 166 (1959)
- 51) O. Ermer und S. Lifson: J. Amer. Chem. Soc. 95, 4121 (1973);
O. Ermer und S. Lifson: Tetrahedron 30, 2425 (1974)
- 52) N.L. Allinger und J.T. Sprague: J. Amer. Chem. Soc. 94, 5734 (1972)
- 53) R.B. Turner, D.E. Nettleton, Jr. und M. Perelman: J. Amer. Chem. Soc. 80, 1430 (1958)
- 54) H.W. Lennartz: Dissertation Bochum 1979
- 55) H. Eyring: J. Chem. Phys. 3, 107 (1953)
- 56) R.B. Turner und W.R. Meador, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4133 (1957)
- 57) D.W. Rogers, H.v. Voithenberg und N.L. Allinger: J. Org. Chem. 43, 360 (1978)
- 58) W.R. Roth: Chimia 20, 229 (1966)
- 59) U.H. Andrews, J.E. Baldwin und M.W. Grayston: J. Org. Chem. 47, 287 (1982)
- 60) S.W. Benson: Thermochemical Kinetics, J. Wiley & Sons, New York - London - Sydney - Toronto (1976)

- 61) O. Ermer: Aspekte von Kraftfeldrechnungen, W. Baur Verlag, München (1981)
- 62) D.M. Golden und S.W. Benson: Chem. Rev. 69, 125 (1969)
- 63) a) M. Swarc und A.H. Sehon: Proc. R. Soc. London, 202 Ser. A, 263 (1950)
b) M. Swarc und A.H. Sehon: J. Chem. Phys. 18, 237 (1950)
c) M. Swarc und A.H. Sehon: J. Chem. Phys. 18, 1142 (1950)
- 64) D.M. Golden, N.A. Gac und S.W. Benson: J. Amer. Chem. Soc. 91, 2136 (1969)
- 65) H.G. Korth, H. Trill und R. Sustmann: J. Amer. Chem. Soc. 103, 4483 (1981)
- 66) W. Tsang in 'Shock Waves in Chemistry', Hrsg. A. Lifshitz, M. Dekker, Inc., New York - Basel (1981), S. 59ff
- 67) J.D. Cox und G. Pilcher: Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, London - New York (1970)
- 68) W.R. Roth, H.W. Lennartz: in Vorbereitung
- 69) J.L. Franklin, J.G. Dillard, H.M. Rosenstock, J.T. Herron, K. Draxel und F.H. Field: Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Ions, NSRDS-NBS 26, National Bureau of Standards, Washington D.C. (1969)
- 70) M.E. Squillacote, R.S. Sheridan, O.L. Chapman und F.A.L. Anet: J. Amer. Chem. Soc. 101, 3657 (1979)
- 71) P.W. Mui und E. Grunwald: J. Amer. Chem. Soc. 104, 6562 (1982)
- 72) R. Sustmann: persönliche Mitteilung
- 73) H.E. O'Neal und S.W. Benson in 'Free Radicals', Vol II, Hrsg. J. Kochi, Wiley, New York (1973), S. 275
- 74) B.S. Rabinovitch und K.W. Michel: J. Amer. Chem. Soc. 81, 5065 (1959)
- 75) K.D. King und T.T. Nguyen: Int. J. Chem. Kinet. 13, 255, 273 (1981)

- 76) V. Staemmler: persönliche Mitteilung
- 77) J.A. Nelder und R. Mead: Computer J. 7, 308 (1965)
- 78) M.W. Routh, P.A. Swartz und M.B. Denton: Analytical Chemistry 49, 1422 (1977)
- 79) D. Wittich: Dissertation Bochum 1982
- 80) J.L.H. Allan und M.C. Whiting: J. Chem. Soc., 3314 (1953)
- 81) E. Gil-Av und J. Herling: Tetr. Letters, 1 (1967)
- 82) A.A. Frost und G. Pearson: Kinetics and Mechanism, J. Wiley & Sons, Inc., New York - London (1961)
- 83) A.C. Norris: Computational Chemistry, An Introduction to Numerical Methods, J. Wiley & Sons, Chichester - New York - Brisbane - Toronto (1981)
- 84) H.M. Frey, A.M. Lamont und R. Walsh: J. Chem. Soc. (A), 2642 (1971)
- 85) P.M. Jeffers und W.M. Marley: J. Phys. Chem. 79, 2085 (1975)
- 86) H.F. Schaefer III: Acc. Chem. Res. 12, 288 (1979)
- 87) L. Friedman und H. Shechter: J. Amer. Chem. Soc. 81, 5512 (1959)
- 88) a) H.M. Frey und I.D.R. Stevens: J. Chem. Soc., 1700 (1965)
b) H.M. Frey: J. Chem. Soc., 2293 (1962)
- 89) C.L. Kibby und G.B. Kistiakowsky: J. Phys. Chem. 70, 126 (1966)
- 90) J.F. Douglas, B.S. Rabinovitch und F.S. Looney: J. Chem. Phys. 23, 315 (1955)
- 91) I.D. Gay, R.D. Kern, G.B. Kistiakowsky und H. Niki: J. Chem. Phys. 45, 2371 (1966)
- 92) G.B. Skinner, R.C. Sweet und S.K. Davis: J. Phys. Chem. 75, 1 (1971)

- 93) G.B. Skinner und F.M. Sokoloski: J. Phys. Chem. 64, 1028 (1960)
- 94) a) J.B. Homer und G.B. Kistiakowsky: J. Chem. Phys. 47, 5290 (1967)
- b) T. Asaba, K. Yoneda und T. Hikita: Kogyo Kagaku Zasshi 65, 1811 (1962)
- c) G.I. Kozlov und V.G. Knorre: Kinet. Katal. 4, 189 (1963)
- 95) S.W. Benson und G.R. Haugen: J. Chem. Phys. 71, 1735 (1967)
- 96) S. Pinchas und I. Laulicht: Infrared spectra of labelled compounds, Academic Press, New York 1971
- 97) D. Schröder: Diplomarbeit Bochum 1982
- 98) I.A. Yursha, G.Ya. Kabo und D.N. Andreevskii: Neftekhimija 14, 688 (1974)
- 99) M.P. Ivitzky: Bull. Soc. Chim. France 35, 357 (1924)
- 100) H. De Graef: Bull. Soc. Chim. Belg. 34, 428 (1925)
- 101) P.D. Bartlett und L.J. Rosen: J. Amer. Chem. Soc. 64, 543 (1942)
- 102) R.M. Fantazier und M.L. Poutsma: J. Amer. Chem. Soc. 90, 5490 (1968)
- 103) G.F. Hennion und T.F. Banigan, Sr: J. Amer. Chem. Soc. 68, 1202 (1946)
- 104) E. Vedejs, K.A. Snoble und P.L. Fuchs: J. Org. Chem. 38, 1178 (1973)
- 105) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, VI/3, S. 389
- 106) E. Vedejs und P.L. Fuchs: J. Amer. Chem. Soc. 95, 822 (1973)
- 107) G. Eglington und M.C. Whiting: J. Chem. Soc., 3650 (1950)
- 108) Organic Synthesis, Coll. Vol. IV, S. 813

- 109) F. Sondheimer, Y. Amiel und Y. Gaoni: J. Amer. Chem. Soc. 84, 270 (1962)
- 110) W.H. Okamura und F. Sondheimer: J. Amer. Chem. Soc. 89, 5591 (1967)
- 111) H.B. Henbest, E.R.H. Jones und I.M.S. Walls: J. Chem. Soc., 2696 (1949)
- 112) a) L. Skattebøl: J. Org. Chem. 31, 2789 (1966)
b) L. Skattebøl: J. Org. Chem. 29, 2951 (1964)

Lebenslauf

26. März 1954 geboren in Leipzig als Sohn des Kfz-Meisters Alfred Schmidt und seiner Ehefrau Sigrid, geb. Spernau
- April 1960 Volksschule in Bochum, Gahlensche Str. 204b
- April 1965 Carl-Lührig-Realschule in Bochum
- Mai 1970 mittlere Reife
- September 1970 Freiherr-vom-Stein-Gymnasium in Bochum
- Mai 1973 Abitur
1. Juli 1973 Einberufung in die Bundeswehr
- Oktober 1974 Studienbeginn an der Ruhr-Universität Bochum mit der Fachrichtung Chemie
21. Juli 1976 Heirat mit Gudrun M. Fischer
- September 1976-
Juli 1977 Einjähriger Studienaufenthalt an der University of Birmingham, England
- April 1980 Erlangung des akad. Grades Dipl.-Chem. nach Ablegung der Hauptprüfung und Durchführung einer zehnmonatigen Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W.R. Roth
- Mai 1980-
Januar 1983 Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W.R. Roth

